

SÉRIE A, N° 1081

N° D'ORDRE :

1925

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ CORNILLOT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA TAUTOMÉRIE DANS
LA SÉRIE PHTALONIQUE ET PHTALIDE CARBONIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 février 1927 devant la Commission d'examen.

M. BLAISE	<i>Président.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS.	} <i>Examineurs.</i>
M. DECOMBE	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1927

SÉRIE A, N° 1081

N° D'ORDRE :

1925

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ CORNILLOT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA TAUTOMÉRIE DANS
LA SÉRIE PHTALONIQUE ET PHTALIDE CARBONIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Janvier 1927 devant la Commission d'examen.

M. BLAISE *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS. } *Examineurs.*
M. DECOMBE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1927

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires. { P. PUISEUX.
BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LECH ATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.



E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
JANET.....	Electrotechnique générale.
WALLERANT.....	Minéralogie.
ANDOYER.....	Astronomie.
PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
HAUG.....	Géologie.
G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
G. URBAIN.....	Chimie minérale
EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
MARCHIS.....	Aviation.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
CARTAN.....	Géométrie supérieure.
LAPICQUE.....	Physiologie générale.
VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
COTTON.....	Physique générale.
DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY.....	Physique.
CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géolog. régionale.
LESPIEAU.....	Théories chimiques.
RABAUD.....	Biologie expérimentale.
PORTIER.....	Physiologie comparée.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
DANGEARD.....	Botanique.
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
DUBOSCO.....	Biologie maritime.
JULIA.....	Mathématiques générales.
JOB.....	Chimie générale.
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
N.....	Géographie physique.
N.....	Physique théorique et phys. céleste.
HÉROUARD.....	Zoologie.
PECHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
GUILLET.....	Physique.
MAUGUIN.....	Minéralogie.
BLARINGHEM.....	Botanique.
MICHEL-LEVY.....	Pétrographie.
DEREIMS.....	Géologie.
DONGIER.....	Physique du globe.
<i>Secrétaire</i>	D. TOMBECK.

A MON CHER MAITRE
M. LE PROFESSEUR E.-E. BLAISE

Témoignage profondément respectueux et reconnaissant.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES CHERS PARENTS

Témoignage de ma respectueuse affection.

A TOUS MES AMIS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA TAUTOMÉRIE DANS LA SÉRIE PHTALONIQUE ET PHTALIDE CARBONIQUE

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION ⁽¹⁾

§ 1. — Premières recherches.

L'acide phtalonique a pour formule brute $C^9H^6O^5$: il apparaît dans un très grand nombre de réactions où des composés possédant un noyau naphtalénique subissent une dégradation oxydante. Lorsque cette action est brutale, on parvient le plus souvent à l'acide phtalique $C^8H^6O^4$. Des réactions plus ménagées donnent l'acide phtalonique. Il a été isolé pour la première fois par Breuer et Zincke (*A.*, t. CCXVI, p. 53) dans les produits de l'oxydation acéto-chromique de la phényl-naphtoquinone. Puis il a été signalé dans l'oxydation des produits les plus divers : citons : les

(1) Les abréviations employées dans nos citations de références bibliographiques sont celles du Beilstein familières à tous les chimistes : nous avons désigné spécialement les trois références suivantes, qui reviennent fréquemment dans notre travail :

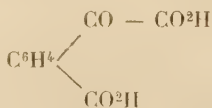
(1) GRAEBF et TRUMPY, *B.*, t. 31, p. 369.

(2) TCHERNIAC, *Chem. Soc.*, t. 109, p. 1236.

(3) G. PERKIN et CH. KURODA, *Chem. Soc.*, t. 123, p. 2097.

naphtols (Henriques, *B.*, t. XXI p. 1608), l'isonaphtazarine (Zincke et Ossenbeck, *A.*, t. CCCVII, p. 14), le dioxy-bis-dicétohydrindène (*B.*, t. XXXI, p. 1165), le naphthalène (Tcherniac, *D. R. P.* 76 693, Friedl. IV, 162), l'isocoumarine (Bamberger, *A.*, t. CCLXXXVIII, p. 137), le 2-3-dioxynaphthalène (Zincke et Fries, *A.*, t. CCCXXXIV, p. 342), l'isocarbostyrile (Gabriel et Colman, *B.*, t. XLV, p. 2421), la naphtoquinone (Daly, *J. f. Physic. Chem.*, t. XI, p. 93 ; Boswell, *J. of Am.*, t. XXIX, p. 229), enfin le tétrahydronaphtalène (v. Braun et Braunsdorf, *B.*, t. LVI, p. 2332). Notons aussi que Zincke et Egly (*A.*, t. CCC, p. 204) ont obtenu l'acide phtalonique par saponification alcaline de l'acide dichlorohomophtalique.

Breuer et Zincke l'ont décrit en premier lieu, ainsi que ses sels et leurs hydrates, sa décomposition par la chaleur, donnant de l'acide phtalique ; ils lui ont attribué sans hésitation la formule d'un acide contenant un groupe cétonique : c'était l'acide *phénylglyoxylique-o-carbonique* (le nom de *phtalonique* est dû à Tcherniac).



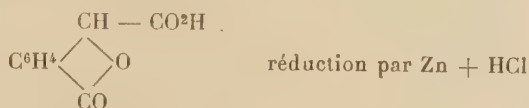
Bientôt il commença à intéresser les chimistes industriels, et les échos de leurs recherches figurent dans plusieurs brevets : *D. R. P.* 79693, Friedl., IV, p. 162, 1895 (Tcherniac, sur sa préparation) ; *D. R. P.* 97241, Friedl, V, p. 139, 1898 (Soc. Chim. des Us. du Rhône ; sur sa combinaison avec l'aniline en vue de préparer l'acide phtalaldéhydique).

D'ailleurs, il ne semble pas que l'acide phtalonique ait jamais eu d'applications techniques. Mais plusieurs travaux théoriques lui ont été consacrés par la suite.

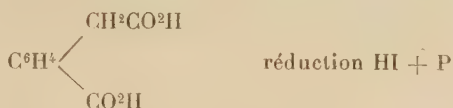
Graebe et Trumphy en ont fait la première étude d'ensemble ; dans la suite de notre exposé, nous désignerons cette

référence par (1). Ils ont établi son hydratation, sa décomposition par la chaleur, son passage à :

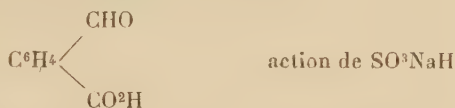
l'acide phtalide-carbonique :



l'acide homophthalique :



l'acide phthalaldéhydrique :



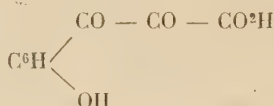
(B., t. 31, p. 369).

Ils ont aussi indiqué l'action de certains composés azotés sur l'acide phthalonique : l'ammoniaque leur a donné une substance très mal définie qui paraît être une cétimine ; leurs recherches sur l'action de l'hydroxylamine nous retiendra longtemps au chapitre III. Colman et Leupold avaient déjà cité un acide phthalonamique, obtenu dans l'oxydation du carbindigo (f. 178° avec déc.) et la phthalonimide (f. 198°-220° avec déc.). De nombreuses combinaisons azotées ont été préparées par la suite : avec l'hydrazine (Rothenberg, *J. f. Prakt. Ch.*, t. 51, p. 410) avec l'o-phénylène-diamine et quelques corps analogues (Manuelli et Silvestri, *Gazz. Chim. It.*, 34, I, 493 ; *ibid.*, t. 35, VI, 572), avec l'acide anthranilique (Spallino, *ibid.*, t. 37, II, 151) ; avec la phénylhydrazine : sur l'acide-éther (Dieckmann et Meiser, *B.*, t. 41, p. 3253), sur l'acide lui-même (P. C. Mitter et J. Nath Sen, *Chem. Soc.*, 111, 988, et *ibid.*, 115, 1445), avec diverses aryl-alcoyl-hydrazines (*B.*, t. 41, p. 2169). Dans tous ces cas la fonction CO réagit avec formation d'un groupe carbiminé et souvent ensuite, anhydrydisation

interne et cyclisation. Dans un autre ordre d'idées Wegscheider a étudié l'acide phthalonique au point de vue de son acidité : son étherification et sa dissociation électrolytique (Wegscheider et Glogau, *Monatsh. f. Chem.*, t. 24, p. 915).

La première étude d'ensemble publiée après celle de Graebe et Trumphy (1) nous amène en 1917; Tcherniac résume ses anciennes observations (*Chem. Soc.*, t. 109, p. 1236) il décrit notamment la préparation de l'acide et de l'anhydride, nous désignerons cette référence par (2).

Dans l'ensemble tous ces travaux confirment la formule primitive de l'acide phthalonique; ce n'est pas, toutefois que des anomalies n'aient frappé les expérimentateurs; dès 1895, dans son brevet, Tcherniac proposait, avec de grandes réserves la formule :

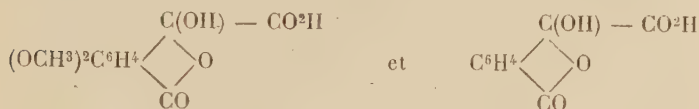


Il avait reconnu la faiblesse anormale des fonctions acides. Plus tard, Wegscheider et Glogau ont eu de grandes difficultés pour purifier l'éther neutre, ils ont cru le dédoubler en deux isomères, mais n'ont pu conclure définitivement sur la nature du phénomène.

§ 2. — L'acide phthalonique comme substance tautomère.

C'est en 1923 seulement, dans un travail sur l'acide diméthoxy-phthalonique, que G. Perkin et Ch. Kuroda (*Chem. Soc.*, t. 123, 2097) ont reconnu l'existence d'un tout autre genre de réactions (dans la suite nous désignerons cette référence par (3)) observations bientôt étendues au cas de l'acide phthalonique lui-même. Ces deux acides donnent en effet, par action du chlorure d'acétyle, respectivement un acide « 4-5-diméthoxy-acétyl-pseudo-phthalonique » et un acide « acé-

tyl-pseudo-phthalonique ». Leur formation s'explique en admettant pour les acides initiaux les formules :

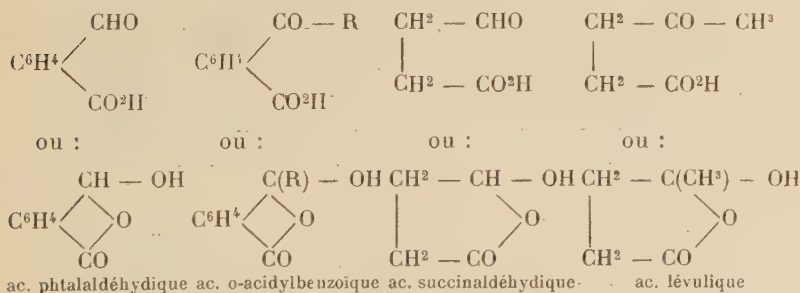


traduisant l'hypothèse d'une constitution oxylactonique.

Hypothèse très naturelle, car l'acide phthalonique n'est que le dérivé α -carboxylé de l'acide o-phthalaldéhydrique. Or on sait depuis longtemps que cet acide donne deux séries de dérivés correspondant respectivement aux deux formules :



On connaît une isomérisie toute analogue pour les acides acidybenzoïques, et l'on voit que tous ces corps ne sont que les dérivés de substitution « benz- » des acides γ -aldéhydriques et γ -cétoniques acycliques, tels que les acides succinaldéhydrique et lévulique, chez lesquels l'isomérisie céto-oxylactonique a fait l'objet de travaux approfondis :

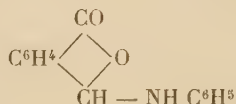


Pour bien préciser la nature de cette isomérisie, nous rappellerons quelques traits de la chimie de l'acide phthalaldéhydrique et de l'acide opianique ⁽¹⁾; d'autant que ce rappel

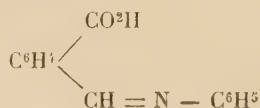
(1) On trouvera un exposé d'ensemble de cette question dans Seckles, *Rec. tr. chim. P. B.*, t. 43, p. 329.

nous sera utile pour la suite. Ce sont des corps bien définis physiquement, quoique difficiles à déshydrater complètement mais aucun procédé n'a permis jusqu'ici, de les obtenir sous plusieurs formes isomères. Dans leurs réactions avec l'hydroxylamine, la semi-carbazide, l'hydrazine ils se comportent comme de vrais aldéhydes, les produits de condensation possèdent un carboxyle libre, qui réagit souvent secondairement avec anhydrisation interne et cyclisation.

Leur action sur l'aniline et sur de nombreuses autres bases est toute différente, elle conduit à des composés neutres, de la forme :



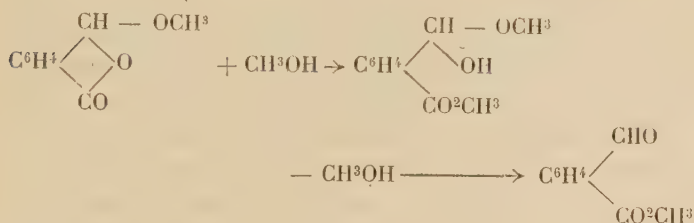
qui s'isomérisent lentement, en présence de CO^3Na^2 ; il se forme le sel de sodium de l'anilide vrai,



Mais ce dernier acide est très instable, le seul corps que l'on puisse conserver est l'anilino-phthalide, laquelle s'obtient à froid dans les solvants les plus divers; les acides aldéhydiques présentent donc ici une tendance très nette et vigoureuse à réagir sous forme oxylactonique (Liebermann, *B.*, 29, 176).

L'éthérification de ces acides donne des produits différents suivants la méthode. Le sel d'argent réagit sur CH_3I pour donner un éther aldéhydique (on peut en conclure que le sel lui-même répondait à cette constitution). Le chlorure d'acide, préparé au moyen du chlorure de thionyle donne avec l'alcool un « pseudo-éther » lactonique; le chlorure d'acide lui-même, était une chlorophthalide; quand à cet éther lactonique, il est susceptible de s'isomériser en éther « normal »

par action de l'alcool et d'un peu d'un acide minéral, sans doute grâce à une catalyse facile à imaginer :



(Gr. Egerer et H. Meyer, *Mon.*, t. 34, p. 69 : 1913).

Toutefois il faut bien remarquer que ces deux éthers sont très stables et ne manifestent aucune tendance à se transformer l'un en l'autre spontanément. En résumé on voit qu'il existe pour les dérivés de ces acides deux familles isomères entièrement distinctes. Tandis que physiquement ils semblent parfaitement uniformes, leur chimie est faite d'observations contradictoires, si bien qu'il semble impossible de la résumer en une même formule. Nous reconnaissons les traits essentiels des phénomènes de « tautomérie ».

Comme les premiers résultats de G. Perkin et ses collaborateurs le laissent prévoir, nos recherches dans la série phtalonique nous ont confirmé une grande analogie de propriétés avec celles que nous avons décrites plus haut ; en reprenant une étude d'ensemble de ces derniers, notre but principal a été de dégager le plus exactement possible la contribution qu'ils apportent à la connaissance des relations tautomériques.

Mais pour cela il nous a semblé indispensable de préciser comment se posent au juste, et ce que signifient au fond, les questions de tautomérie, spécialement dans le cas de nos substances ; nous aurons ainsi l'occasion d'expliquer, avant de passer au détail de nos recherches, notre mode de raisonnement.

§ 3. — Le problème de la tautomérie.

Les recherches et les résultats expérimentaux relatifs à la tautomérie forment à ce jour un ensemble considérable, mais dans les tentatives d'interprétation de ces faits selon les diverses conceptions de la mécanique chimique, se révèle une pluralité d'opinions, et une sorte de conflit de tendances. C'est que les faits eux-mêmes ne paraissent pas se réduire à un modèle unique. Nous avons insisté sur la physionomie de la tautomérie dans le cas des acides phtaldéhydiques ; c'était pour la distinguer nettement d'un aspect généralement considéré comme beaucoup plus fréquent, ou l'on parvient à isoler plusieurs espèces chimiques, plusieurs « formes », qui se transforment l'une dans l'autre par une réaction limitée, aboutissant à un mélange en équilibre, dans une certaine proportion (s'il n'en était pas ainsi, il ne s'agirait que d'un cas banal d'isomérisation sans originalité).

De plus il est possible de distinguer ces formes, non seulement par leurs constantes physiques, mais par leurs propriétés chimiques : chacune d'elles peut-être, ou les mélanges qui se présentent habituellement à la préparation, manifestent une dualité d'aptitudes réactionnelles, que l'on traduit par la juxtaposition de deux formules, mais chaque forme se rapproche plus ou moins complètement de l'une des formules par son comportement chimique.

Le classement des faits entre ces deux catégories, est souvent mal aisé et douteux, il a donné lieu à des distinctions subtiles à propos de la définition même du concept et du mot de tautomérie : tel est en effet le fond du débat ; mais jusqu'à nouvel ordre, nous renoncerons à ces précisions de langage, et nous rangerons sous l'appellation générale de tautomérie, tous les aspects de multiformité chimique d'une matière, toutes les fois qu'elle ne pourra pas se résoudre, suivant les méthodes habituelles de la recherche chimique, en individus

distincts, sans interconversion ni phénomène « anormal » d'aucune sorte. Or il est apparu à plusieurs que le premier genre de tautométrie — celui où la matière initiale semble indédoublable — s'expliquerait très simplement si l'on pouvait admettre une réaction d'équilibre, dans tous les cas, entre deux formes isomères, plus ou moins difficiles à *caractériser*, et à *séparer* du fait même de l'équilibre ; pour rendre compte de l'homogénéité apparente, il suffit d'imaginer que : « l'équilibre est atteint si rapidement à l'état liquide à toutes « températures convenables que la séparation des individus « distincts devient impossible ; tout phénomène... que l'on « pourrait utiliser pour obtenir une séparation des isomères « modifie en même temps l'équilibre ; le rétablissement de « celui-ci détermine le progrès de la transformation isomérique dans un sens et la séparation d'un seul individu.... « C'est pourquoi on n'a jamais isolé qu'un benzène, qu'un « acide phtalique, qu'un acide cyanhydrique à l'état cristallisé » (Thorpe et Ingold : Sur quelques nouveaux aspects de la tautométrie. *Conf. de la Soc. Chim. de France*, Bl., t. XXXII, p. 1342). Cette interprétation est corroborée par les expériences qui tendent à séparer les isomères, et qui fréquemment, parviennent à découvrir de nouveaux individus physiques ; ainsi le groupe des tautomères séparables individuellement s'enrichit indéfiniment aux dépens de celui des tautomères d'apparence homogène, et il ne paraît pas déraisonnable de penser que ce dernier se réduira finalement à néant ; il faut reconnaître la simplicité séduisante de cette hypothèse ; le même auteur rappelle quelque part que « le « type de structure ambiguë... depuis les recherches classiques de Bayer sur l'isatine et l'indoxyle, a toujours été considéré... comme une indication sinon une preuve de l'existence d'une transformation réversible » (*loc. cit.*).

Admettons pour un instant que la multiformité chimique tienne toujours uniquement à la présence dans le milieu

réactionnel, de deux sortes de molécules ; comment se conduit alors une recherche sur une substance tautomère ?

Rappelons quelques principes de physique élémentaire : si deux corps sont susceptibles de se transformer l'un en l'autre, la loi du phénomène est différente dans les divers états physiques : dans l'état solide, l'équilibre $A \rightleftharpoons B$ est univariant, il offre un point de transition déterminé dans l'échelle des températures, dans leurs domaines respectifs, A et B constituent, chacun une substance pure (il est vrai que parfois on peut les isoler en dehors des limites de leurs domaines, ils sont alors instables, et leur transformation est alors complète et irréversible, si tant est qu'ils demeurent solides) mais si le milieu est liquide par fusion ou dissolution, la variance du système augmente d'une unité : à toute température, il y a un rapport d'équilibre entre les concentrations des deux formes : elles coexistent certainement : *toute phase liquide d'une substance tautomère, dans cette hypothèse est hétérogène ; toute phase solide, en toute hypothèse, est homogène*, en dehors des cas de syncrystallisation, assez fréquents il est vrai, sous la forme atténuée d'un entraînement d'un isomère dans les cristaux de l'autre, ce qui provoque les abaissements de points de fusion, qui gênent parfois si opiniâtrement leur purification.

Il faudrait donc, à propos d'un cas de tautométrie :

- 1° Séparer les isomères sous forme de solides homogènes.
- 2° Déterminer quelle est la proportion de chaque forme dans les diverses phases liquides qui se présentent habituellement, et sous diverses conditions physiques.
- 3° Décider quelle est la place de chaque forme dans la classification chimique (c'est-à-dire sa formule).
- 4° Devant un réactif donné, évaluer à quelle proportion des deux types de réaction correspond la composition du mélange final.

Sans entrer dans le détail des difficultés de ce programme, il est possible de prévoir les divers cas que l'on peut attendre

dans la pratique. D'une forme physiquement définie, donc presque toujours homogène, on peut mesurer avec sécurité les constantes physiques ; mais il est très rare que l'on puisse la soumettre à un test chimique sans provoquer une liquéfaction qui fait apparaître l'autre forme ; supposons que la vitesse d'interconversion soit faible par rapport à celle de la réaction d'épreuve ; il se peut alors que les formes, une fois séparées, réagissent chacune suivant sa structure propre, exclusivement, dans les mêmes conditions de température et de concentration, où leur mélange s'était révélé par une multiformité chimique, (et dans ce cas, le même test appliqué à une phase liquide hétérogène permet d'y doser le rapport des deux formes en poids) ; puis, que chaque forme puisse faire l'objet, aussitôt après sa fusion ou sa dissolution, de mesures physiques sérieuses ; après des mesures de même ordre sur un mélange, il sera possible par interpolation, de calculer sa composition, d'où un nouveau procédé d'analyse ; pour identifier les formes isomères, et les doser dans un mélange, nous disposons de *tests chimiques et physiques*.

Des faits aussi nets et faciles à interpréter sont rares ; dans presque tous les cas, même les plus différents, on raisonne pourtant de la même manière, par analogie. Supposons d'abord qu'on ait séparé des isomères. Si aucune forme ne présente de parfaite unité réactionnelle, à cause sans doute de la rapidité de l'interconversion, du moins elle montre une préférence opposée à celle de l'autre forme, pour les réactions propres à une certaine formule, c'est-à-dire à une certaine case de la *classification* des corps, où elle semble prendre place sans discussion possible ; mais si l'équilibre est si vite atteint qu'il rend incertaines les réactions d'une forme, le classement lui-même peut devenir douteux et en tout cas, une épreuve analytique ne peut plus donner avec sûreté le titre du mélange ; pour la même raison les mesures physiques sur les formes individuelles en phase liquide perdent

leur sens précis, les tests physiques et chimiques nous font défaut en même temps.

C'est ici que l'on invoque en général, ce que nous savons des relations entre les constantes physiques d'une substance et ses fonctions chimiques. Sans doute aurons-nous un jour un ensemble de règles vraiment satisfaisant, permettant de calculer, par exemple, la réfraction moléculaire d'une substance de formule donnée, ou son volume moléculaire, ou sa couleur; reconnaissons que nous en sommes encore loin, et même que le but semble s'éloigner à mesure que l'acquis expérimental s'accroît : par exemple les réfractions se mesurent actuellement, avec les appareils usuels, à 2 0/0 près; c'est de l'ordre des différences qu'il faudrait déceler, entre celle d'un acide aldéhydique et celle d'une oxyphtalide; mais bien plus, les données qui servent au calcul de la réfraction sont douteuses et l'expérience nous enseigne qu'il faut toujours s'attendre à observer une « exaltation » imprévue, dépassant l'ordre de grandeur de la différence à déceler.

C'est ainsi que Seekles (*Rec. tr. ch. P. B.*, t. XLIII, p. 329) a mesuré l'indice de l'acide phtalaldéhydique, et calculé sa réfraction 38,34; puis d'après Eisenlohr (*Hilfbuch der Refraktometrie*) il a calculé les réfractions théoriques : 37,09 pour la formule aldéhydique; 37,84 pour la formule lactonique. Il a conclu à la constitution lactonique. Or, dans un travail antérieur, V. Auwers et Heinze avait fait les mêmes mesures et les mêmes calculs : leur valeur théorique était : 38,16 pour la forme aldéhydique (*B.*, t. LII, p. 584). Ceci conduit à regarder l'acide phtalaldéhydique comme un aldéhyde vrai. Seekles s'est ultérieurement rallié à cette dernière opinion.

Devant la difficulté d'une décision en cette matière, on comprendra que nous n'ayons pas cru compter sur les indications du réfractomètre pour éclairer la « vraie constitution » de l'acide phtalonique et de ses dérivés.

Ces reproches, dans le cas surtout de substances d'un poids

moléculaire aussi élevé que les nôtres, s'appliquent à toutes les mesures physiques de propriétés prétendues additives, même à celles de susceptibilité magnétique, qui pourtant ont le grand mérite d'atteindre la molécule dans l'état solide. Les seules expériences probantes, dans nos cas, seraient les dédoublements des formes lactoniques, qui possèdent un carbone asymétrique, en leurs inverses optiques. Sans méconnaître leur intérêt, et après examen de celles qu'on pouvait imaginer, nous avons renoncé à en tenter aucune, devant leur longueur et leur peu de chances de succès.

On voit que l'étude d'un cas de tautomérie lorsqu'on se l'imagine conformément à la théorie précédente, ne permet pas toujours des conclusions précises, et elle exige avant tout la séparation des isomères; de plus lorsqu'une matière s'est révélée multiforme chimiquement, et que l'on a conclu à un mélange, il est parfois très difficile de séparer les isomères *dans les conditions de la réaction observée* : il est souvent nécessaire d'employer des artifices expérimentaux : de très grands refroidissements ont permis d'isoler les éthers acétyl-acétiques (Knorr), l'équilibre de certains acides cétoniques de la série glutarique a été constaté dans la potasse concentrée à 150° (Deshapande et Thorpe); les phénomènes observés alors ne peuvent être extrapolés qu'avec incertitude aux conditions usuelles.

Devant cette grande variété d'objections et d'obstacles à des expériences vraiment convaincantes, on peut se demander si, malgré son utilité dans tant de cas, cette hypothèse du mélange d'isomères, suffira jamais à rendre compte de tous les faits de tautomérie. C'est ce qui a conduit divers chimistes, et dès les premiers temps où ces questions se sont posées, à rechercher une interprétation plus féconde de la tautomérie, au moins dans ses aspects les plus difficiles à réduire à une superposition d'isomères. Une autre hypothèse, que la juxtaposition de deux structures moléculaires, suggérerait sans doute une autre voie expérimentale. Mais les hypothèses ne

sont au fond que des méthodes pour conduire le raisonnement inductif chimique. Et avant d'étudier diverses conceptions où l'imagination peut prendre appui pour établir un programme d'expériences, il est nécessaire de connaître à quelles *conditions logiques* elles doivent satisfaire ; quelles règles et quels principes il faut accepter dans un essai d'explication synthétique de la tautométrie.

§ 4. — Classification et uniformité réactionnelle.

Si l'on examine un instant le raisonnement sur lequel s'appuie la théorie du mélange de formes isomères en équilibre, on reconnaît aussitôt qu'il consiste à expliquer obstinément une pluralité de modes réactionnels d'un corps, ou d'un mélange de corps, par une pluralité correspondante de formes, *chacune donnant une réaction et une seule*. Autrement dit, on pose comme un principe hors de discussion, qu'une substance, individu chimique défini, ne saurait dans les cas observés, donner qu'un seul des deux types de réactions que l'on constate. Or ceci n'est qu'un *postulat*, de nature purement philosophique. C'est d'après lui qu'on croit résoudre la tautométrie lorsqu'on a effectivement séparé des isomères, mais c'est en vertu du même postulat que l'on avait mis en doute tout d'abord l'homogénéité d'une matière tautomère, sur le vu de sa multiformité chimique.

Et il nous semble impossible d'apporter un peu de clarté dans une étude de tautométrie, et de fécondité dans un essai d'explication, avant d'avoir précisé en remontant aux définitions des notions chimiques s'il le faut, le contenu logique des termes et de l'énoncé du postulat.

Dans un objet solide nous distinguons des propriétés géométriques qui se conservent dans les déplacements dans l'espace, et nous les séparons de propriétés physiques, couleur, indice, etc..., qui se conservent, aisément reconnaissables, si l'objet vient à être modifié dans sa forme : à *des tests physi-*

ques, on *identifie* deux échantillons d'une même substance, et l'on pense aussi comme identiques à ce point de vue, les divers états physiques d'une même substance, où la diversité des propriétés mécaniques qu'elle présente suggère irrésistiblement l'idée qu'elle ne repose que sur une diversité de cohésions.

L'individualité de la substance avait apparu au cours d'une destruction des rapports géométriques qui laissaient inaltérées les propriétés physiques. Lorsque maintenant celles-ci viennent à être modifiées, autrement que par un changement d'état; alors naît l'individualité du *fait chimique*. La réaction chimique se définit par la juxtaposition des substances initiale et finale; elle n'est *définissable* en elle-même, que si toutes deux sont *identifiables*, et originairement son étude est confiée aux tests physiques d'identification. Si l'on rapproche maintenant ces couples de substances, en séries de manière que le terme final de chacun, soit le terme initial du suivant, si l'on associe les séries sur un tableau en faisant coïncider les termes communs, on construit une classification des substances et l'on reconnaît qu'elle est cohérente, c'est-à-dire que malgré les modes de passage de plus en plus variés que l'on découvre entre elles, tissant sur le tableau un réseau de plus en plus compliqué de séries, toutes les réactions qui partent de l'une d'elles, toutes celles qui y aboutissent lui assignent une seule et même place dans la classification, du moins dans la grande majorité des cas.

Cette classification exige un procédé de représenter un tableau à multiples entrées, en ne disposant que de deux et à la rigueur trois dimensions. Pour cela s'est constitué le code des formules symboliques, dont les signes se créent suivant des règles fixes, à mesure que se découvrent les substances, dont la place était d'ailleurs marquée d'avance dans la classification. Le rôle des formules dans l'évolution des notions telles que celle de tautométrie, a été considérable; c'est en somme celui du langage sur la pensée: il la soutient, la sug-

gère, la fixe ; il la complète et la supplante au besoin : il est important et difficile d'en préciser parfaitement le contenu conventionnel.

De la classification se dégage d'abord, en chimie organique principalement, la notion de *filiation* des substances, à travers les étapes de leur synthèse où chacune des substances élémentaires qui sont venues se fondre, ont apporté leur contribution aux propriétés chimiques et à la composition du corps final ; et à travers les étapes des dégradations, où la démultiplication de la substance de départ s'accompagne d'une dissociation du groupe de ses propriétés chimiques et de leur partage entre les substances nouvelles ; établir la filiation d'une substance, c'est la désigner comme le point commun de plusieurs séries : c'est dresser aussi le bilan de ses propriétés : sa formule se compose de symboles élémentaires, qui rappellent les substances les plus primitives dans son « édification » ; puis des « liaisons » symboliques qui rappellent les réactions d'association de ces corps et, en établissant des connexions précises sur le graphique, imposent à la lecture le classement de la substance et l'appréciation de ses aptitudes réactionnelles. Ecrire une formule c'est *prévoir* une substance et ses propriétés chimiques au bout d'une suite d'expériences dont la réalisation et le résultat peuvent être prédits avec une grande vraisemblance.

Mais en même temps que se classent les composés, se classent aussi leurs modes de transformation : qui se ramènent finalement à un nombre assez faible de « types de réaction » ; c'est ainsi que se dégage le concept de *fonction chimique* (dans lequel sont groupés des types de réaction reconnus concomitants) grâce à la loi d'additivité, au moins grossière, des aptitudes réactionnelles qu'une substance tient de sa filiation synthétique.

Il en résulte que l'on peut aussi définir la notion de réactions spécifiques de plus en plus caractéristiques des fonctions chimiques à mesure que la technique se perfectionne. Et

voici qu'il devient possible de définir une substance par l'énumération de ses fonctions, et de ses rapports de filiation c'est-à-dire par ses réactions ; que l'on dispose pour les reconnaître, de *tests proprement chimiques* grâce auxquels on peut identifier un corps sous divers degrés de pureté qui n'ont pas le même aspect physique ni la même consistance, ou même le cas échéant, sous divers « états allotropiques ». C'est vraiment une nouvelle manière de juger de l'individualité des substances : c'est presque un nouveau sens à ce mot, et si la confusion se maintient dans le langage sans grand inconvénient, c'est que la définition physique et la définition chimique coïncident dans une grosse majorité de cas ; un corps bien défini physiquement manifeste ordinairement une uniformité réactionnelle devant des tests suffisamment spécifiques, pour qu'il n'y ait aucun doute sur ses fonctions chimiques et sa filiation, donc sur la place qui lui revient dans la classification, c'est-à-dire sur sa formule.

Après avoir dégagé ces fondements du raisonnement inductif chimique il faut maintenant nous demander s'il pourrait y avoir *contradiction* entre deux jugements sur l'homogénéité d'une substance, l'un employant la définition physique, l'autre la définition chimique. Examinons pour cela quelques cas de la pratique.

Reconnaître qu'une substance réagit dans un cas, en donnant deux autres au lieu d'une attendue, peut n'être pas surprenant : un même réactif peut avoir deux modes d'action, qui se partagent les molécules présentes : ainsi certains amino-acides $\text{NH}_2 - (\text{R}) - \text{CO}^2\text{H}$ — réagissent sur l'anhy-

dride acétique, en donnant soit $(\text{R}) \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ | \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$
soit $\text{CH}_3 - \text{CO.NH} (\text{R}) - \text{CO}^2\text{H}$.

C'étaient en vérité à deux tests superposés que la substance était soumise et le fait observé ne contredit pas l'opi-

nion est homogène, puisqu'il précise entièrement sa classification, mettant en évidence dans chaque cas la fonction acide et la fonction amine, *coexistantes*.

Le cas d'un alcool secondaire tel que $R_1 - CH^2 - CHOH - CH^2 - R_2$ qui peut se déshydrater en donnant le carbure $R_1 - CH = CH - CH^2 - R_2$ et le carbure $R_1 - CH^2 - CH = CH - R_2$, est plus délicat à analyser ; dans la formule de l'alcool, la fonction OH est située *entre* deux hydrogènes, avec chacun desquels elle peut s'éliminer ; mais ce n'est rien que la traduction symbolique de la multiformité.

Il n'y a pas ici à proprement parler pluralité de fonctions chimiques, ou de tests, la dualité d'aptitude réactionnelle est un fait original qui tient à des propriétés profondes de la substance, à ce que nous appelons sa constitution, et qu'il nous suffit, *semble-t-il*, d'avoir pu symboliser et prévoir en formule unique, pour qu'il ne se pose plus de problème urgent : la dualité est ici caractéristique de la fonction alcool secondaire, par définition.

Il y aurait anomalie chimique si une réaction d'un type connu ne conduisait pas à la substance d'une case prévue dans la classification ; alors les tests chimiques ne se recouvreraient pas tous ; par exemple : ils avaient permis de classer la pinacone comme tétraméthylglycol ; à l'exception toutefois de l'essai de déshydratation : il donne une cétone, que tous les tests sauf le précédent, classent comme triméthyl-acétone ; sous le nom de transposition, on désigne cette discordance où vient buter le raisonnement inductif.

S'il y a par ailleurs assez de raisons de classer la substance avec certitude, la réaction exceptionnelle est alors définissable, identifiable et il se peut même qu'elle soit rapportée à une fonction déterminée, qu'elle puisse lui servir de test caractéristique : comme c'est le cas pour la transposition de Beckmann à l'égard des oximes aromatiques.

Mais imaginons alors que les réactions de transposition auxquelles se plie une substance soient beaucoup plus nom-

breuses; que les tests chimiques auxquels on la soumet se divisent en plusieurs groupes, qui lui assignent chacun une case différente (groupes dont l'un est de « transposition » par rapport aux autres) alors le mode chimique de définir une substance ne permet plus de reconnaître comme un individu unique, cette matière dont les caractères et les propriétés physiques affirmaient l'homogénéité et il en est aussi bien de même, soit que le produit de chaque réaction se réduise à un corps unique, soit qu'il en comprenne plusieurs, chaque traitement ayant constitué deux tests sans qu'on puisse les accorder dans une même interprétation.

En présence d'une telle observation, ne devrait-on pas conclure à une contradiction et une incompatibilité entre l'homogénéité physique d'une substance, et sa multiformité réactionnelle? Or c'est bien justement ce que manifestent les phénomènes de tautométrie, du moins lorsqu'elle revêt cet aspect particulier que nous avons décrit dans la série phtalaldéhydrique, et que nous apprendrons à connaître de beaucoup près dans la série phtalonique, c'est bien le même problème, dont il était essentiel de préciser le sens logique avant de chercher à en comprendre la réalité chimique. — Il faut tout d'abord répondre à la question initiale en raisonnant *in abstracto*, que très certainement une substance bien définie physiquement, *peut* être définie chimiquement par ses réactions, comme nous l'avons vu, à titre de terme commun à plusieurs séries d'un système cohérent de classification des corps selon leur filiation; si les apparences paraissaient le contredire, il faut poser en principe que cela ne prouverait pas la non-homogénéité de la substance étudiée, car sa définition physique est fondamentale par rapport à celle de toutes ses réactions; ceci tient à ce que le fait chimique dérive des mutations physiques, se définit originairement d'après elles; en cas de conflit entre deux jugements d'homogénéité, la définition chimique doit donc s'incliner devant la définition physique. Par conséquent les séries qui aboutissent à une

même substance physiquement homogène *doivent* être raccordées; l'identité de la liste des corps définis par leurs propriétés physiques, et celle des composés définis par leurs filiations dans la classification, est un postulat pour l'existence de la chimie comme science.

On voit l'importance, au point de vue théorique, des problèmes de tautométrie ⁽¹⁾.

Ce qui est d'abord en question, dès lors qu'on admet ce postulat, c'est le mode de classement des corps, leur formule ou même le mode usuel de notation symbolique. La solution la plus simple devant une difficulté de tautométrie étant celle qui demande le moins de dérogations à la classification établie jusqu'ici : plutôt que de renoncer à son emploi, il est naturel de s'efforcer à lui plier les phénomènes; la théorie des formes isomères ne fait pas autre chose, elle lève le doute sur l'homogénéité de la substance, en la niant même selon la définition physique; elle cherche à la dédoubler.

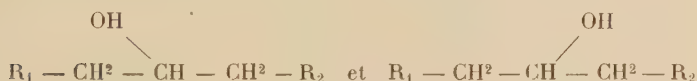
Mais ici on voit nettement le sens de ce qu'elle pose en principe. Ce n'est pas seulement, que toute substance homogène possède une formule et une seule — c'est-à-dire une place unique dans la classification — mais encore — et c'est par là qu'elle est critiquable lorsqu'elle prétend expliquer tous les cas possibles — que l'incompatibilité de deux cases de la classification est un phénomène original, vrai dans tous les modes de classification c'est-à-dire ayant une signification physique absolue; il se pourrait fort bien dans certains cas, qu'une méthode plus adéquate de classement et de formules permit d'écrire à une place unique notre substance, c'est-à-dire que sa multiformité réactionnelle serait le propre d'une de ses *fonctions*, qu'il reste à définir et à identifier.

La substance ne serait alors pas plus tantomère que l'alcool

(1) On voit aussi l'insuffisance d'une explication qui consisterait à accepter délibérément qu'un corps homogène puisse avoir deux formules incompatibles, ce qui semble bien avoir inspiré certaines conceptions telles que la « pseudométrie ».

secondaire. $R_1 - \text{CHOH} - R_2$. Pas plus, mais peut-être pas moins.

Est-ce à dire que la double aptitude réactionnelle de cette dernière substance, ne soit pas à son tour très digne d'intérêt ? On conçoit que dans toute une époque de l'histoire de la science, le problème primordial ait été la systématique, et que l'on ait jugé à ce point de vue l'importance des questions de constitution ; si maintenant on désire s'attacher à un autre aspect des phénomènes, et prévoir les proportions dans lesquelles, par exemple, un alcool secondaire se déshydrate selon chacun des deux modes possibles, on doit reconnaître là un nouveau problème, où l'étude de pure classification avait levé toute difficulté de formule. Et pourtant, à tout prendre, il y a ici autant de raisons d'imaginer deux sortes de molécules, deux formes, par exemple :



que dans un cas de tautomérie habituel, et de relier à une vitesse d'interconversion hypothétique, la proportion des deux carbures qui se retrouvent après déshydratation.... Et cette dernière hypothèse elle-même n'est pas invraisemblable ; qui sait si l'on ne réussirait pas à séparer ces formes dans certaines conditions physiques en y apportant autant de vigueur et d'habileté expérimentale que pour certains cas de tautomérie ? Il y a longtemps que l'on a remarqué combien nos formules et le principe de la liaison mobile, sont insuffisants pour expliquer certaines isoméries dont ne peuvent rendre compte les règles de géométrie de position gouvernant les figures symboliques (Voir surtout Michael, A. t. CCCXC, p. 34) ⁽¹⁾.

(1) Bien plus, la tendance qui a inspiré la théorie du mélange en équilibre des formes tautomères, est dangereuse même pour interpréter les cas où les isomères sont effectivement séparables, elle risque de masquer le phénomène physique original.

Une forme tautomère, séparée d'un isomère offrant avec elle une

De sorte que finalement, on voit se dégager avec distinction entre deux aspects possibles des problèmes de tautométrie.

1° Il y a des questions de systématique : quel mode de représentation choisir pour un corps ? Comment noter sa filiation avec ses dérivés ? Comment modifier au besoin, dans ce but, les signes usuels, la signification expérimentale des symboles usuels, pour parvenir à lui assigner une place de classification (c'est-à-dire une formule) qui rende compte complètement de ses propriétés chimiques, place que nous affirmons *à priori* unique pour un système convenable de conventions.

2° Mais le problème de systématique n'est là que pour nous rappeler la nécessité de satisfaire, dans nos hypothèses, à un ensemble d'exigences logiques. A la base se trouvent des problèmes purement chimiques.

a) Comment *un* corps se transforme-t-il sous *deux* modes simultanés, et entièrement distincts, devant un même réactif, sans qu'on puisse rapporter le fait à une coexistence de fonctions distinctes ? La question n'est pas spéciale aux tautomères, certes, mais en particulier à *toutes les fonctions secondaires*, et si leur étude apporte quelque contribution à la solution de ce problème général, ou en reçoit, les essais pour se libérer un peu de la théorie des mélanges d'isomères trouveront déjà leur justification.

b) Comment *un* corps, suivant les réactifs qui l'attaquent,

réaction d'interconversion, même réversible, est-elle pour cela chimiquement uniforme ? Ce n'est pas certain *a priori* ; supposons qu'une forme A donne dans une réaction les corps C et D, la forme B, tautomère, donnant dans des proportions différentes, les mêmes corps C et D. La réaction se formule



L'expérience connaît A et B, et enregistre C et D : si maintenant on rapporte par exemple C à A exclusivement et D à B, en vertu du principe d'uniformité chimique d'un corps pur, on omet justement l'essentiel des phénomènes : la dualité chimique de A (et de B).

se transforme-t-il en passant à des séries entièrement distinctes, entre lesquelles il n'existe en général, expérimentalement aucun mode direct de passage par synthèse, comme si les molécules avaient des parties de leur structure entièrement dissemblables, si bien qu'on ne conçoit au début, la dérivation du corps initial, à la fois dans l'une et l'autre série, qu'en imaginant une aptitude à se rompre ou à se transposer intérieurement ?

Le problème n'est pas spécial aux tautomères et se rattache à la question générale des migrations.

On voit combien différent ces deux problèmes : le premier subsiste en dehors de toute anomalie dans la filiation des substances. Le second subsiste en dehors de toute dualité réactionnelle devant les réactifs, et commande des difficultés de systématique plus graves peut-être que le premier problème, car elles concernent les relations entre les séries entières. Mais pour différents qu'ils soient, les deux phénomènes peuvent se superposer dans l'expérience ; il se peut même que de profondes raisons physiques les introduisent tous deux ensemble. La tautomérie, dans ce cas, apparaîtrait avec l'aspect familier aux chimistes, sans que la dualité réactionnelle, ni le passage à deux séries étrangères l'une à l'autre, tint à l'existence *réelle* de deux individus chimiques à structures distinctes.

Voyons s'il serait possible néanmoins d'en rendre compte : nous allons pour cela continuer, en nous guidant d'après nos réflexions logiques du début de ce paragraphe, notre examen critique des explications de la tautomérie.

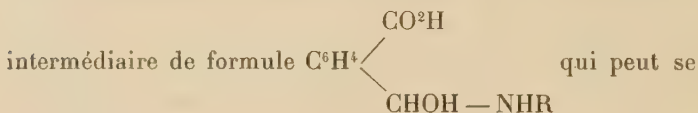
§ 5. — Les oscillations de structure et les composés d'addition.

On peut chercher à réduire à l'unité la pluralité de substances révélée apparemment par voie chimique. Le chemin se présente naturellement ; on ne croyait à la pluralité que

parce que les conditions réactionnelles où elle s'est révélée, étaient considérées comme formant un test chimique unique.

Si elles en signifiaient en réalité plusieurs, si c'était le type réactionnel lui-même qui était multiple, la contradiction n'existerait plus. Pour en rendre compte, il s'agit maintenant de serrer de plus près la manière dont le réactif saisit la substance.

Un moyen d'y parvenir est la recherche des composés d'addition entre le réactif et la substance qu'on lui soumet. Si un même réactif s'additionne de telle sorte que le composé transitoire qui résulte subisse normalement deux espèces de réactions dans les conditions de l'expérience, la multiplicité réactionnelle est expliquée. Soit par exemple l'acide phtalaldéhydique : sur les composés azotés son action le fait classer parmi les acides aldéhydes si l'on prend l'hydrazine, parmi les dérivés de la phtalide, si l'on prend l'aniline. On peut imaginer que dans les deux cas il s'est formé le stade



déshydrater de deux manières différentes ; on concevrait qu'elles fussent simultanées, l'on ne s'étonne pas que pour les différents radicaux R l'une d'elles l'emporte complètement sur l'autre.

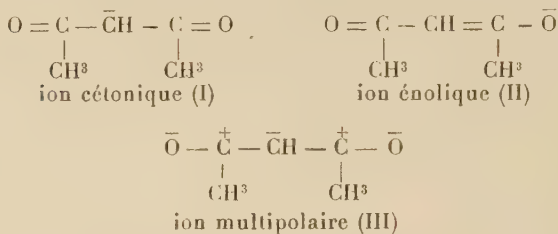
Et de fait, dans un très grand nombre de cas, il a été possible de montrer que ces formes intermédiaires existaient et expliquer ainsi l'interconversion d'isomères qui ne se transforment pas, par exemple, sans la présence d'un solvant qui joue alors le rôle de catalyseur. Mais si l'on prétend généraliser, voir là le processus absolument universel de la tautomérisation et se satisfaire de cette explication, on risque de négliger l'essentiel du problème.

En premier lieu, l'existence d'une forme intermédiaire pourrait suffire à expliquer une réaction multiple, si elle

était suffisamment *lente* — comme le sont celles où on les isole la plupart du temps — pour que les processus de sa synthèse, puis de sa dissociation donnant les composés finaux, soient *indépendants* l'un de l'autre. C'est en effet la base du raisonnement : si le comportement ultérieur de ce composé transitoire dépendait de son passé, son individualité comme substance, selon le concept chimique, ne serait plus définissable. Or, si nous empruntons une image à la mécanique, il est à craindre que dans une réaction vive, les composés d'addition, si tant est qu'ils se forment encore, ne soient plus qu'une position instantanée et fugitive dans le « mouvement » qui transforme les substances, ce que devient ensuite cette forme transitoire, dépend de la vitesse avec laquelle elle est « franchie » c'est la pluralité de ces vitesses et de ces orientations, qui constitue à vrai dire tout le problème de tautométrie, et qui renferme les difficultés de classification.

En second lieu, même si l'on tient dans la combinaison d'addition la raison de la pluralité réactionnelle, il se peut très bien que le problème du classement de la substance initiale ne soit nullement éclairci de ce fait ; un composé comme celui que nous imaginons entre l'acide phtalaldéhydique et les fonctions aminées, laisse entièrement indécis le choix entre l'une ou l'autre des formules possibles pour le premier ; s'explique aussi bien si l'on suppose un mélange de deux formes. En somme, le problème de substance est ajourné seulement dans cette théorie. Et à la manière dont elle l'avait pris, il était impossible qu'il en fût autrement ; en effet, elle exerçait sa critique sur l'unité du type réactionnel ; elle cherchait à le définir avec beaucoup plus de précision ; or, un mode de réaction, nous l'avons vu, ne peut se définir *directement* que si l'on connaît les substances initiale et finale, ce qui justement est en question ; en toute rigueur, on est dans un cercle vicieux ; le mode réactionnel ne peut ici se reconnaître que par l'analogie, à quoi justement on désire échapper.

Dans le même ordre d'idées pour une explication de la tautométrie, on a proposé bien d'autres hypothèses sur la pluralité de réactions de ces substances. Celle de Lowry, qui imagine une « ionisation » des molécules, devenant ainsi « actives », n'est guère, en tant que méthode, que la traduction de l'idée précédente en langage dualistique. « Si l'on « enlève l'atome d'hydrogène mobile aux formes cétonique « et énolique de l'acétylacétone, on peut écrire les ions « résultants selon I et II ; mais les formes complètement « polarisées de ces ions sont identiques (voir formule III) :



« ils représentent, non des ions différents, mais des fonctions « différentes d'un seul et même ion » (Lowry, *Sur quelques nouveaux aspects de la théorie de la valence*, Bl., XXXV, p. 917, 1924). La reconnaissance de cette forme active ne donne aucune indication sur la constitution « réelle » de l'acétylacétone à l'état de repos chimique, cette dernière notion elle-même perdant toute signification concrète.

Les deux dernières explications, on l'a reconnu sans peine, se satisfont d'avoir résolu, ou éludé, l'antinomie à laquelle se heurtait le classement de la substance : elles ont ainsi contribué à résoudre le problème de systématique. Mais en même temps elles nous ont nettement montré le problème physico-chimique.

Si les deux sortes de questions ont habituellement semblé constituer un seul et même problème, c'est certainement par suite du sens très étendu que les chimistes prêtent à la notation en formules ; en effet, elles prétendent de plus en

plus à exprimer, non seulement des relations de voisinage des substances dans la classification, mais quelque chose de beaucoup plus concret. La conception atomique d'une substance est celle d'un arrangement de particules dans l'espace et tel qu'il suffirait de le réaliser pour faire apparaître toutes ses propriétés, physiques et chimiques ; elles sont pensées comme la manifestation, à divers modes de perception, de propriétés mécaniques plus profondes. Dans l'imagination de ce « modèle moléculaire » on ne voit nullement un symbole comme dans les formules, mais au contraire une figuration hypothétique de la réalité, et que l'on cherche à serrer du plus près possible. Puisque, dans ces propriétés mécaniques, réside la raison de toutes les transformations des corps, il est naturel d'espérer un éclaircissement des problèmes de tautométrie, en les interprétant du point de vue de ces hypothèses moléculaires.

Or, il y a longtemps que Conrad Laar (1885) a proposé d'expliquer, suivant le mot de Kékulé, « l'identité de certains « corps qui apparemment ne devraient être qu'isomères », par une oscillation de certains atomes entre les « zones de liaison » de certains autres ⁽¹⁾. Cette tentative a rencontré les plus vives critiques. Il est intéressant de l'examiner de près.

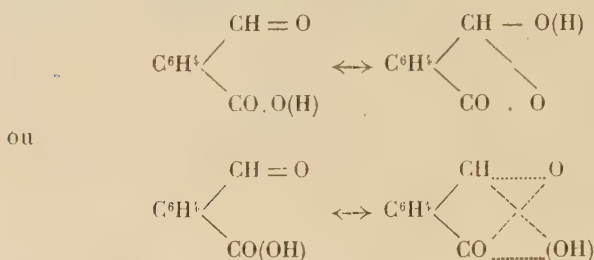
Laar imaginait que, par exemple, l'hydrogène d'un cétoénol rebelle à la séparation en formes tautomères, était animé d'un incessant mouvement de passage entre le voisinage de l'oxygène et celui du carbone ; à la place qu'il vient de quitter s'amorce une double liaison, provoquant aussitôt une « fissure » attirant elle-même de nouveau immédiatement ce même atome d'hydrogène. Ainsi dans ce mouvement aucun équilibre, aucune position stable, l'atome mobile étant soumis à une sorte de champ alternatif.

Cette théorie a servi à établir la classification des tautomères en systèmes dyades et triades qui s'est révélée incontestablement féconde jusqu'à maintenant.

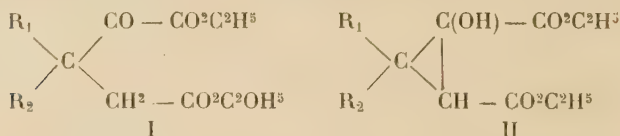
(1) LAAR, *B.*, t. XVIII, p. 648 ; t. XIX, p. 730.

Une fois posé le type de structure, il fallait encore qu'il y eût un atome mobile, ce qui était une propriété spéciale à certains atomes, H, Cl, N : « ceux qui sont aptes à l'état gazeux ».

Il est intéressant de nous demander comment, dans cette théorie, s'interprète la chimie de l'acide phtalaldéhydique. Il faut pour cela savoir quelle est la partie de la molécule qui « migre » dans son oscillation et l'on a évidemment le choix entre deux hypothèses :



Chacun de ces deux couples de formules représente les positions extrêmes de la molécule au cours de l'oscillation et le doute vient de ce que l'on ne sait pas, *à priori*, si c'est l'hydrogène ou l'hydroxyle tout entier qui subit l'oscillation. Dans le premier, on aurait à faire une tautomérie « anneau-chaîne » d'un type vraisemblable qu'on a imaginé souvent à propos des tautoméries triades. Et le cas de l'acide phtalaldéhydique semblerait tout analogue à celui de l'éther cêto-glutarique suivant, étudié par Desbapaude et Thorpe



du moins si l'on admet la formule triangulaire pour cet éther (II).

Dans le second cas, c'est l'oxygène aldéhydique lui-même qui est supposé prendre part à la cyclisation. Et il y a quel-

que hardiesse à imaginer la migration de tout un groupe d'atomes, et même à supposer la migration d'autre chose que l'hydrogène; car sur ce point Laar n'a pas apporté d'affirmation précise et l'opinion moderne est à peine plus affirmative « il est probable qu'il existe des cas de tautomérie qui dépendent du déplacement d'autres atomes que celui d'hydrogène, mais des exemples certains de ces cas là sont rares, et jusqu'ici les recherches à ce sujet sont insuffisantes pour pouvoir généraliser les faits » (Thorpe et Ingold, *loc. cit.*, p. 1342). Il semble donc que ce soit un point très important dans l'étude d'un cas de tautomérie, de déterminer quelle est la partie de la molécule qui oscille.

La théorie de Laar a encouru de fréquents reproches. Notons celui (Knorr) d'une invraisemblance, dans ce mouvement si étendu prêté à un atome d'une substance, sans que son individualité physique soit altérée. C'est que l'on pensait (Laar l'avait explicitement proposé) que pour réagir, par exemple comme énol ou comme cétone, le corps devait effectivement parvenir au préalable à la structure propre à chacune des deux fonctions; or, sur la formule il y a un assez long chemin entre les deux positions de H. C'est en prêtant aux formules une signification de dessin des molécules que l'on se croit obligé d'imaginer cette grande amplitude du mouvement. Mais pourquoi, au préalable, a-t-on cru nécessaire avant une réaction d'un type donné, l'inscription de la molécule dans un solide géométrique donné? La raison en est la même: on se figure, dans l'espace, qu'une réaction de substitution consiste dans le remplacement d'un atome par un autre, exactement à la même place: et cela tient sans nul doute à ce que deux corps dont la filiation consiste en une substitution, ont des formules qui ne diffèrent que par la lettre qui occupe une même position géométrique. On rapporte donc une aptitude à réagir à un certain état préalable de connexions, en conséquence, et l'on croit nécessaire, par exemple, pour que l'acide phtalaldéhydrique

donne avec l'aniline une anilino-phthalide, que tout d'abord il ait revêtu la structure d'une oxy-phthalide.

L'opinion qu'on se fait de la mobilité d'un atome, suivant le rôle que lui attribue Laar, est intimement liée aux conceptions précédentes. Ce phénomène physique que l'on imagine, est postulé, avec toute son amplitude, par l'idée que l'on se fait des conditions de structure d'un type de réaction. H est mobile, par définition, parce que ce sont les substitutions de H qui donnent lieu aux observations ambiguës et qu'il faut pour cela qu'il se déplace sur la formule. Et de même le substituant de H sera dit mobile à son tour, si ses propres substitutions donnent lieu, à leur tour, à des réactions multiples. Tel est, à notre avis, le seul sens positif du problème de l'atome migrateur.

Appliquons cela à la chimie de l'acide phthalaldéhydrique : nous dirons que le seul intérêt du choix entre l'H ou le OH comme groupe migrateur, est de savoir si le remplacement de OH par Cl, par exemple, donne un ou deux corps. Il est vrai que la réponse est embarrassante si l'on considère Cl comme mobile lui aussi, car alors les réactions du chlorure d'acide seront elles-mêmes ambiguës. Dès lors on voit que la première condition pour qu'un atome soit mobile, c'est qu'il se laisse substituer. Sans doute ce n'est pas suffisant, mais c'est nécessaire ; la raison essentielle pour laquelle H, Cl, sont mobiles dans les exemples connus de tautomérie, c'est qu'ils sont remplaçables, et donc qu'il existe un critérium expérimental à leur mobilité, qui a pour condition essentielle, par conséquent, la réactivité. Vienne le Cl à être remplacé par un CH^3 (qui pourtant doit avoir autant d'aptitude à l'état gazeux que Cl I), la propriété de mobilité disparaît⁽¹⁾ faute de réactivité pour la reconnaître. On constate à chaque instant, dans la discussion de ces idées, que des phénomènes physi-

(¹) Rien n'empêche d'ailleurs de se représenter que le groupe CH^3 oscille. Mais ce n'est d'aucun intérêt pratique actuellement, pour l'expérience chimique.

ques originaux ont été imaginés, devant les difficultés d'interprétation des faits, uniquement pour laisser cohérent notre mode d'expérimentation et de notation, choses essentiellement relatives et conventionnelles.

Concluons donc qu'il n'est pas certain *a priori* que la déformation d'une molécule, qu'il faut bien imaginer pour expliquer sa tautomérie sans séparation d'isomères, soit nécessairement douée, au repos chimique, d'une grande amplitude, que rien n'oblige à la croire plus grande pour le H d'un céto-énol, que pour le OH d'un alcool secondaire; rien de positif ne nous force non plus à croire qu'avant une réaction d'un certain type, il ait fallu un déplacement *complet* de la molécule vers « la structure qui appartient à ce type ». Et enfin la mobilité spécifique d'un atome pour expliquer la tautomérie, est une notion *actuellement* confondue avec certains aspects de la réactivité, dans les molécules tautomères.

Ainsi débarrassée des exigences apparentes qui étaient l'origine de ses bizarreries la théorie de Laar reste extrêmement originale et féconde. Elle rejoint alors celle des formes actives sous l'aspect atomistique où nous croyons tout à fait utile de chercher au moins des suggestions pour une étude systématique des réactions et une notation des résultats, conformes aux besoins de nos recherches.

C'est ce que nous allons essayer d'indiquer maintenant.

§ 6. — Essai d'une interprétation atomistique de la tautomérie.

Et d'abord aucune hypothèse de ce genre ne serait plausible si elle concevait le mécanisme atomique comme immobile. La température de la substance, par exemple, et toutes les propriétés qui en dépendent, supposent une agitation des molécules qui entraîne certainement des déformations intérieures se traduisant parfois par des réactions chimiques. Il

faut donc imaginer qu'un grand nombre de positions du système moléculaire sont possibles pour les diverses molécules d'une substance individuelle, c'est-à-dire que les propriétés physiques si constantes qui caractérisent une substance pure, ont une signification statistique. L'individualité des substances, leurs transformations discontinues, fondement de leur individualité, tiennent à ce que la répartition des molécules élémentaires entre les divers états qui leur sont offerts est *stationnaire*. Pour cela il suffit, par exemple, qu'elle tende à se restaurer malgré les atteintes venues de l'ex-

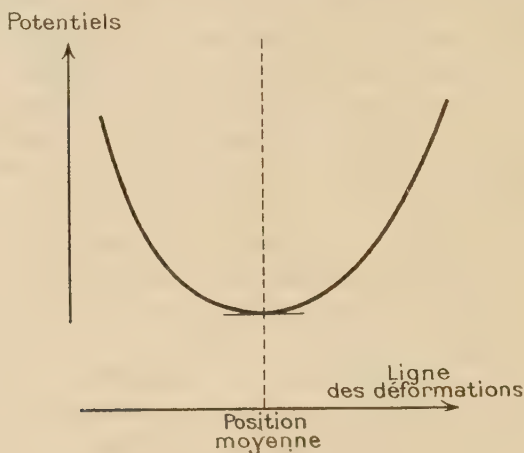


Fig. 1.

térieur. Ainsi, la position des éléments d'une molécule, par rapport à des coordonnées liées avec elles s'écarte peu d'une position *attractive* vers laquelle elle est sans cesse ramenée au cours de son oscillation, par des forces de rappel qui admettent un potentiel (fig. 1). Des actions extérieures, au contraire, cherchent à écarter définitivement la molécule de la zone de dispersion de ses états qui correspondent à la substance primitive, et si elles y parviennent, tout l'ensemble est engagé dans un nouvel édifice, la molécule est comp-

tée maintenant dans une autre répartition, elle appartient à une nouvelle substance.

Nous figurerons le régime d'agitation par des points situés sur une courbe où, l'on a pris comme abscisses l'étendue du mouvement d'un atome suivant degré de liberté de la structure moléculaire, et comme ordonnées l'énergie potentielle de la molécule totale, si nous imaginons alors que dans une molécule l'atome en question a dépassé les limites du champ de rappel, et qu'il appartient maintenant au champ B, c'est que la molécule est devenue une autre substance, elle est passée à une forme activée de potentiel élevé C, d'où elle est

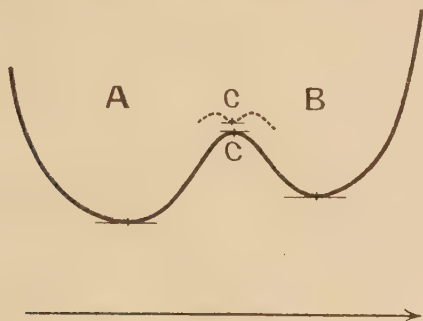


Fig. 2.

retombée au voisinage du potentiel de B. Pour que, macroscopiquement cette fois, la réaction $A \rightarrow B$ se fasse, il ne suffit pas qu'une molécule franchisse le pas, mais un très grand nombre, et l'on sait que ceci n'a lieu que si du fait de ce mouvement général, est satisfaite une condition de diminution de potentiel thermodynamique ; il y a donc pour la réaction *une condition d'affinité* ; nous venons de voir qu'il fallait remplir aussi *une condition d'activation*, et bien entendu *une condition de structure*, à laquelle est due la juxtaposition et la concurrence des deux champs de rappel, et qui consiste en ce que les liaisons permettent le degré de liberté nécessaire à l'oscillation de l'atome. Si entre A et B, sur le

seuil C, la courbe des potentiels présentait un petit creux, on pourrait sans doute en choisissant s'il était possible, une activation modérée pour elle, isoler une substance individuelle qui serait une « forme active », dans le genre des composés d'addition que l'on invoque comme intermédiaires dans les réactions chimiques (fig. 2).

Si nous rappelons ces conceptions classiques ⁽¹⁾ c'est pour y trouver une représentation commode de l'aptitude que peut posséder une substance à réagir sous deux formes : il suffit que pour deux transformations distinctes, simultanément, se réalisent les trois conditions ci-dessus ; c'est alors selon l'état où elles se trouvent, que les molécules seront entraînées vers une individualité substantielle ou une autre et les structures des substances finales peuvent être fort différentes l'une de l'autre.

Si une individualité de substance, est due à une large répartition stationnaire, dont les élongations maxima diffèrent beaucoup de structure, il faut s'attendre à ce qu'aucun réactif peut-être, ne fournisse avec elle de réaction uniforme. Cette image renferme une interprétation de tous les faits d'isomérisation chimique : en effet si deux substances sont voisines de structure, mais si aucune de leurs molécules ne franchit le seuil commun, elles restent isomères sans plus. Vient des causes d'activation : des molécules vont peut-être franchir le seuil d'un côté ou de l'autre, ou des deux à la fois ; la réaction sera ou non réversible. En fait une élévation de température a souvent été le moyen de caractériser l'équilibre de deux isomères, ne manifestant aucune interconversion à température ordinaire. Une élévation de température nous apparaît donc comme il est admis communément, sous la forme d'une modification de la répartition des potentiels des diverses molécules, un nombre plus grand d'entre elles parvenant à des niveaux plus élevés.

(1) Voir surtout à la base de la théorie de l'activation, les travaux de MARCELIN, *Ann. de Physique*, 9^e série, t. III, p. 120 (1915).

Mais c'est tout l'édifice moléculaire qui est soumis à des déformations ; à toute température, d'une molécule à l'autre, la courbe ABC se déforme, parce que les liaisons que l'ensemble de la structure impose à une de ses parties, varient avec cet ensemble lui-même. La courbe ABC n'est elle-même qu'une ligne moyenne, et il n'y a rien d'étonnant à ce qu'elle

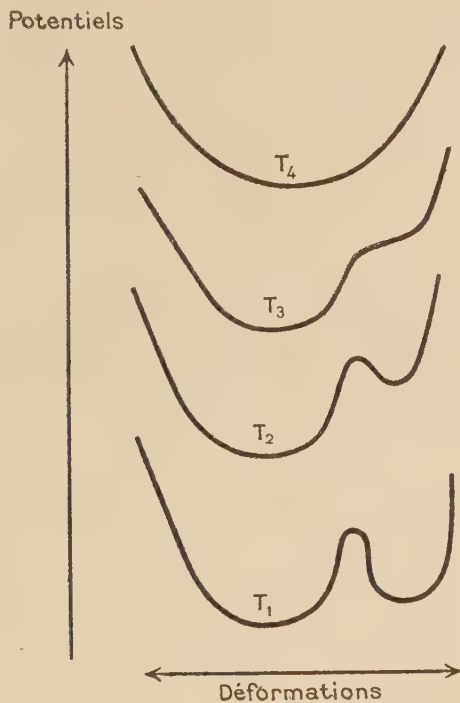


Fig. 3.

se déforme avec la température. Si nous imaginons qu'un échauffement tend à niveler les seuils tels que C (fig. 3), nous ne faisons qu'exprimer cette conception classique que de délicates nuances dans la distinction des substances, c'est-à-dire l'établissement d'une pluralité de répartitions dans lesquelles les substances individuelles sont *conservées*, par

suite de la constitution de champs de restauration juxtaposés, sont incompatibles avec une agitation thermique qui dépasse une certaine importance. Aucune substance organique un peu compliquée ne résiste à un échauffement, elle passe à d'autres individus plus stables, qui ne sont généralement pas isomères (Voir Van t' Hoff : *Ansichten über die organische Chemie*, pp. 3 et 4).

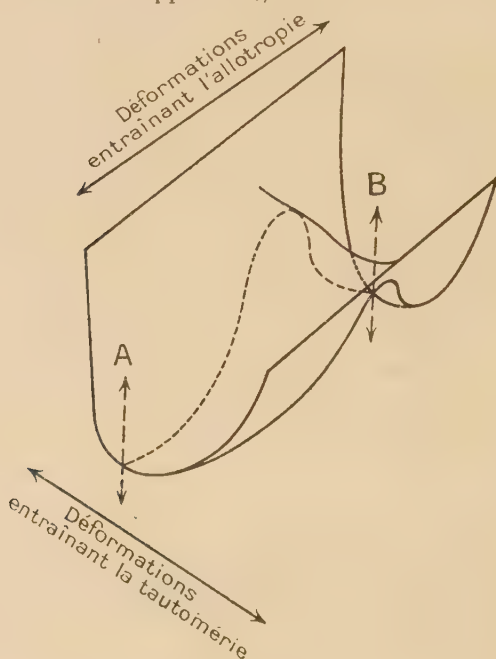


Fig. 4.

Du fait d'une élévation de température, les courbes d'affinité suivant une ligne de déformation, se modifient d'une manière générale peut-être, avec la température selon la figure. On voit apparaître alors une substance nouvelle qui hérite des aptitudes réactionnelles des deux premières au moins en gros. En sens inverse un abaissement de température permettra un dédoublement ; mais il n'est pas nécessaire

de supposer qu'il sera accompagné d'un dédoublement total des propriétés chimiques : chacune des substances A et B peut avoir une partie des aptitudes de l'autre : le réactif qui saisit B par suite d'une convenance de la structure de ses molécules à tous les états de leur répartition, peut saisir aussi celles des molécules de A qui sont voisines du seuil ; il y a plus : la déformation de la molécule peut présenter plusieurs degrés de liberté ; voici un exemple de superposition de phénomènes : suivant l'un (voir fig. 4) la déformation provoquerait le passage d'une répartition substantielle à deux autres selon le processus tautomère. Suivant l'autre, la déformation respecterait l'individualité chimique de la substance, c'est-à-dire conduirait les molécules à une répartition où elles garderaient les mêmes aptitudes réactionnelles, mais différente quant aux propriétés physiques ⁽¹⁾.

Les représentations mécaniques précédentes, rendent compte des faits de tautométrie aussi bien dans le cas d'un mélange de formes en équilibre, que dans celui d'une substance homogène qui est douée d'une double aptitude réactionnelle, devant un même réactif, soit par suite de la superposition de deux fonctions, ce qui ne nous intéresse pas ici, soit du fait d'une fonction spéciale (alcool secondaire), et l'on voit dans cette conception, que la notion de tautométrie doit être grandement généralisée, même en l'absence de toute difficulté de notation. Cette extension du mot est bien celle qu'ont adoptée certains auteurs, par exemple Mc. Lewis ⁽²⁾ lorsqu'il considère le « tautomérisme » comme une propriété presque caractéristique de la chimie minérale, l'isomérisme (c'est-à-dire la tendance des molécules à s'attarder autour de positions particulières, donnant naissance, par leur accumulation, à une répartition stationnaire, et donc à une substance individuelle) lui paraissant au contraire un privilège de la

⁽¹⁾ Nous dirions alors qu'il y a superposition de *tautomérie* et d'*allotropie* (exemple peut-être : l'acide benzile-o-carbonique).

⁽²⁾ *J. of Amer. Chem. Soc.*, t. XXXVIII, p. 762, 1916.

chimie organique, comme le concevait Van t' Hoff. Or c'est bien plutôt ce dernier terme qui, d'après cela, convient au cas où se séparent des isomères en équilibre. Ce fait, par lui-même, est tout à fait étranger à la tautométrie comme nous venons de la définir, Knorr l'appelait desmotropie et il serait très désirable que l'on s'en tint à ce sens précis pour ce mot. D'après les représentations mécaniques sur lesquelles nous venons de nous étendre, parce qu'elles s'appuyaient sur une image atomique familière, on voit que pourtant tautométrie et desmotropie sont en relation physique : celle-ci prolonge celle-là dans les domaines inférieurs de température, d'activation, propices à l'apparition des espèces chimiques.

Et c'était ce que pensait Knorr certainement lorsqu'il écrivait : « les états moléculaires que l'on désigne par ces noms : pseudométrie, desmotropie et tautométrie apparaissent l'un après l'autre avec l'énergie cinétique croissante des molécules » (*A.*, t. 5, 293, p. 100).

Nous retiendrons ce mot de Knorr, en négligeant pour l'instant, le terme de pseudométrie : dans la suite de notre travail nous donnerons aux deux autres le sens qui vient d'être dit : on voit que la dualité réactionnelle d'une substance *tautomère* tient à une particularité de son activation, elle est due à un partage de l'ensemble de ses *structures actives*, en deux groupes différenciés par leur action sur le réactif qui les attaque. La dualité d'une substance desmotrope est plus profonde, puisque c'est la structure *moyenne* qui se dédouble ; ce n'est plus seulement une dualité d'*activation*, mais une dualité *de structure*.

Revenons au premier terme de Knorr : pseudométrie. A son époque on désignait par ce terme, les faits qui posent le problème *b*) du § 5 ; on n'observe pas de dualité réactionnelle, mais des réactions uniformes de la substance, selon les circonstances, qui paraissent « de transposition » les unes par rapport aux autres : voyons si les modèles moléculaires vont nous en donner une représentation satisfaisante : Soient

donnés dans l'espace un certain nombre d'atomes dont le mode de juxtaposition est aussi à peu près donné ; c'est ce qui se présente au laboratoire, où au cours d'une synthèse, on constate une additivité grossière des propriétés chimiques, ce qui suppose que les structures locales sont à peu près conservées. Déformons alors par la pensée, cette molécule où ne nous sont imposés que des rapports généraux de position, et admettons que nous puissions connaître la variation de son potentiel au cours de la déformation ; nous reconnaitrons alors les positions de minima. Il leur correspondra autant de substances possibles. D'autre part, nous verrons, selon les liaisons qui astreignent la déformation, à quelles aptitudes réactionnelles il faut nous attendre pour la molécule, en particulier, si elle peut passer à une position (moyenne) voisine isomère ce qui nous fera prévoir la desmotropie, ou si aux extrémités du domaine d'oscillation que nous lui reconnaissons, elle est passible d'une réaction différente avec les réactifs ce qui appartiendra à la tautométrie. Remplaçons maintenant par la pensée dans notre molécule, un atome A de la région dont nous étudions la déformation, par un autre B. La répartition et la valeur des potentiels changent aussitôt, et nous pouvons suivre la molécule vers sa nouvelle structure d'équilibre où le nouveau système de potentiels est minimum. Rien ne permet de dire qu'elle est superposable à la première, pour le système des atomes communs. Si maintenant A vient à être remplacé par un troisième atome C, la troisième position peut être géométriquement différente de la deuxième, et fort éloignée d'elle, le système des potentiels, d'autre part, peut être très différent lui aussi, les aptitudes réactionnelles de ces deux dernières substances peuvent différer au point que leur filiation mutuelle s'écarte des observations habituelles et que le mode usuel de classement soit déficient. Pourtant il se peut qu'aucune des substances considérées ne présente de tautométrie, qu'elles soient toutes uniformes dans leurs réactions.

On reconnaît en effet dans cette construction que nous venons d'imaginer, qu'il n'est plus tenu compte nécessairement de l'oscillation de la molécule, ni d'une activation multiforme mais simplement d'une altération des rapports généraux d'affinité due à la substitution de radicaux différents au même point. L'altération est assez profonde pour que les deux séries de dérivés, ne puissent être rapprochées l'une de l'autre, disions-nous, d'après les règles systématiques ordinaires ; c'est que la rigidité des formules, pour toute la partie qui est en dehors de la place où les substitutions ont eu lieu, exprime justement qu'une substitution laisse intacte en règle générale, la structure de la molécule, et l'ensemble de ses fonctions.

L'image que nous venons de décrire, est celle d'un corps qui se transpose ; mais les phénomènes de transpositions appartiennent, d'après l'expérience, à des groupes assez différents les uns des autres : il ne s'agit pas ici d'une isomérisation analogue à celle de l'hydrazobenzène, par exemple ; la transposition se reconnaît ici à la discordance des filiations des dérivés, dus à des substitutions différentes dans le corps initial : les structures dérivées appartiennent à deux groupes, c'est à elles que tient l'apparence de dualité, de tautomérisation dans le corps initial : et les variations dans la répartition des potentiels au sein de l'édifice moléculaire, suivant les propriétés dynamiques des substituants, sont causes de cette pluralité de structures dérivées : c'est exactement le cas des dérivés, aminés phtalaldéhydiques.

Cette interprétation convient aux faits désignés autrefois par le terme de pseudomérisation ce qui revenait à dire qu'un même corps pouvait avoir deux formules. Mais nous avons renoncé dès le début, à cette explication spécieuse qui ne masquait qu'une ignorance, et une méconnaissance des nécessités de la classification chimique.

Afin d'éviter toute persistance de ces anciennes confusions, nous pensons qu'il faudrait un terme nouveau, et nous pro-

posons celui de *mésomérie* pour désigner cette tautomérie d'affinité distincte de la tautomérie de structure ou desmotropie et de la tautomérie d'activation pour laquelle demeure proprement le nom de tautomérie.

Dans les images mécaniques qui précèdent, nous ne prétendons d'ailleurs nullement avoir proposé une théorie nécessaire à nos conclusions ; nous avons supposé un mouvement intra-moléculaire d'un ou de plusieurs atomes : on pourrait construire des représentations tout analogues où la déformation moléculaire serait celle d'un champ électromagnétique, et imaginer que ce sont les lignes de force qui dans leur oscillation font passer la molécule d'un potentiel à un autre ; on pourrait aussi bien raisonner en admettant que les divers niveaux d'énergie sont atteints par variations discontinues, quantifiées ⁽¹⁾ ; nous rendrions compte de la même manière de la dualité de réaction d'un corps, de la formation d'isomères en équilibre, etc., dans n'importe quelle théorie chimique, pourvu qu'elle admette les seules hypothèses qui nous ont servi de fondement : à savoir que l'individualité d'une substance, au point de vue physique, est due à une répartition stationnaire d'états autour d'une moyenne statistique fixe, grâce à une liberté laissée par les liaisons, au cours d'une variation des paramètres des molécules qui modifie à la fois, et leur potentiel instantané (activation), et leur proximité par rapport à une ou plusieurs conditions de structure sous lesquelles elles subissent une déformation définitive, ce qui effectue donc une sélection dans les positions diverses des molécules d'une même substance ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Nous avons imaginé un champ de rappel pour la structure moléculaire écartée de la position du minimum de potentiel : on arriverait aux mêmes représentations en imaginant que les énergies moléculaires individuelles sont réparties dans la molécule gramme, par les soins de l'agitation générale, suivant la loi classique de distribution (voir MARCELIN, *loc. cit.*).

⁽²⁾ La réactivité multiple d'une substance tient principalement, par conséquent au système de liaisons qui est imposé à ses déformations, c'est-à-dire à sa structure, en rapport avec les diverses actions extérieu-

§ 7. — L'étude dynamique de la tautomérie.

Si nous regagnons maintenant le terrain des expériences et des raisonnements positifs, nous sommes en état, après ces quelques spéculations atomistiques de nous fixer un programme pour une étude de la tautomérie et des faits qui sont habituellement confondus avec elles.

Quelles que soient les observations qui ont donné l'éveil, il importe de vérifier l'homogénéité des substances ; mais il ne semble pas que de grands efforts opiniâtres doivent être tentés, dans ce sens, *au début d'une étude* : les phénomènes dans une série changent d'aspect suivant les substituants, assez largement en général si le choix des substituants est assez large, pour que le phénomène délicat à reconnaître sur un terme soit nettement accentué et aisément identifiable sur

res qu'elle peut subir. Il est vrai qu'on peut imaginer un autre mode de dualité chimique, tenant à ce que c'est le réactif lui-même qui est susceptible de réagir sous deux formes, dans ce cas particulier, selon la position de ses molécules propres dans leur domaine d'oscillation. La dualité due au réactif peut alors, dans les expériences, être attribuée à tort à la substance essayée, ou même leurs tautoméries respectives se superposer.

Enfin il peut arriver aussi que la dualité de réaction tienne uniquement aux circonstances du mode d'attaque par le réactif, c'est-à-dire au mouvement relatif des molécules réagissantes, et au hasard de leurs rencontres. C'est alors l'agitation d'ensemble de la molécule qui est cause de la dualité, ce qui pratiquement sera sans doute bien difficile à distinguer d'une oscillation interne. Si le chlorobenzène, par exemple, se nitre en ortho et en para, est-ce dû à une déformation de la molécule, offrant au réactif toujours prêt, tantôt l'un tantôt l'autre des deux modes d'activations correspondants, ou bien cela tient-il au heurt désordonné des molécules, l'activation naissant du choc ? Mais cette dernière interprétation, qui donnerait à la dualité une raison purement cinétique, ne serait guère féconde pour la science (comme très souvent ainsi les « explications stériques ») puisqu'elle renoncerait presque entièrement à analyser le phénomène élémentaire, dont la manifestation moyenne seule peut être saisie par les expériences. En tout cas, s'en tenir à une semblable explication, serait seulement la conclusion (une sorte d'aveu d'impuissance) des essais qui seront toujours indispensables, pour ramener la multiplicité réactionnelle à un *mouvement intramoléculaire*, c'est-à-dire, le classement du phénomène à un *classement de molécules*, c'est-à-dire à la classification générale chimique.

un autre. D'autre part, nous avons présent à l'esprit que telle ou telle sorte de tautométrie, peut passer à une autre, simplement du fait d'un changement des conditions physiques, ou du fait d'une substitution. Il en résulte que la voie expérimentale féconde, à notre avis, sera l'étude très large des dérivations des substances, et de leurs rapports de filiation, en notant les conditions physiques, et en s'en tenant pour classer les faits, à ceux qui sont nettement visibles. Nous disposons de tant d'hypothèses pour interpréter les observations les plus diverses qu'il nous paraît préférable d'adopter résolument celle qui dans chaque cas s'introduit avec le minimum de subtilité dans les explications, et satisfait à un petit nombre d'épreuve très simples :

Si l'on sépare des isomères, dont on vérifie l'équilibre réversible dans les conditions physiques de leur réaction, et sans qu'il y ait de doute sur la formule à leur attribuer, le problème semble partiellement résolu ; (il reste à savoir si chaque forme est vraiment chimiquement uniforme : et les expériences doivent chercher à le vérifier : mais il faut s'attendre à de grandes difficultés avant d'établir une conclusion sur ce point).

Si la séparation des isomères paraît très difficile, ou ne laisse pas espérer de conclusion échappant à toute critique, il vaut mieux rechercher les caractères d'une tautométrie ou d'une mésométrie.

Il faudra dès lors caractériser nettement la *dualité réactionnelle* devant un même réactif, et la distinguer de la diversité de réactivité devant des réactifs divers. Et il faudra s'efforcer de rapporter les variations observées, à quelque propriété dynamique des substituants, et de saisir quelle orientation chacun donne à la physionomie des fonctions chimiques et aux dérivations.

Enfin il faudra préciser sans ambiguïté la systématique, et parvenir, de toute nécessité, à un système cohérent de formules.

C'est donc par une voie dynamique qu'il faut progresser, et à des conclusions dynamiques qu'il faut tendre.

Bien que nous soyons peu avancés dans la connaissance détaillée des relations d'affinité entre molécules réagissantes, nous disposons de quelques règles générales : nous allons les rappeler en langage thermodynamique où l'on retrouvera aisément la traduction de nos considérations atomistiques.

L'expérience montre que l'énergie potentielle d'une molécule *en gros*, se compose d'une somme de termes qui sont les énergies potentielles relatives des atomes ou des groupes d'atomes. En étudiant ces sommes, on remarque qu'un même groupe associé à divers autres ne développe pas à chaque fois la même énergie potentielle (qui est d'ailleurs faible, en première approximation, avec tous ceux qui ne lui sont pas *immédiatement liés*).

Lorsque dans leur association synthétique deux substances en donnent une troisième, leur union se marque par une diminution globale du potentiel par exemple, qui devra être restauré si, à l'inverse, la substance finale vient à être dissociée. La dépense d'affinité au cours de la synthèse, ensuite, cette conservation dissimulée des composants dans le corps résultant, — tel est le contenu positif de cette idée de liaison. Si l'on somme ces énergies potentielles développées *au contact* en quelque sorte ; des radicaux d'un corps compliqué, on obtient son énergie potentielle totale, au moins en première approximation. Mais les diverses fonctions chimiques de ce corps, sont dues à la conjonction de ces divers radicaux : *la force* de ces fonctions, les conditions d'affinité de leur exercice, tiennent justement à ces variations de potentiel qui ont accompagné leur formation sur la substance totale.

On voit l'aspect dynamique de cette règle de la conservation des liaisons dont l'exactitude n'est d'ailleurs qu'approchée. Mais en même temps, apparaît un sens nouveau que l'on peut attribuer aux formules elles-mêmes : en spécifiant par leurs traits de liaisons, les différentes filiations de la sub-

stance, elles rappellent chaque fois une dépense d'affinité : chaque trait est le symbole d'un terme additif dans l'expression de l'énergie potentielle totale. Le nombre des traits égale celui des liaisons, en vertu de cette règle de l'additivité des fonctions : mais on n'exprime ainsi qu'une partie de l'idée. Les atomes liés sur la formule, sont par définition ceux *entre lesquels*, s'est exercée une variation d'énergie potentielle. Que les traits de liaison soient identiques, c'est une conséquence du sens qu'on leur donne habituellement, d'un simple *symbole de classification*. Il ne faudrait pas en être dupe et croire que les potentiels relatifs sont égaux ; l'expérience permet de les évaluer, au contraire, et jusqu'ici, de les comparer entre eux au moins qualitativement. L'idée est courante depuis surtout Werner ⁽¹⁾, d'une capacité affinitaire des divers radicaux, grâce à laquelle il est possible grossièrement d'évaluer, de donner une note au moins, à l'énergie potentielle accumulée dans une liaison, on voit au prix de quelles hypothèses. Et depuis s'est établie l'habitude de représenter sur les formules, par des traits de diverses grosseurs, cette cotation de l'affinité engagée dans une liaison.

Ayant ainsi décomposé l'énergie potentielle totale d'une molécule, nous dirons que les positions moyennes qui correspondent à des substances individuelles, sont celles où les atomes engagent la plus grande affinité (c'est-à-dire utilisent au maximum leur capacité affinitaire). Et la recherche des substances, la prévision des isomères, se fera en évaluant quelle répartition des affinités entre les radicaux convergeant aux différents points de la formule, correspondra au maximum d'affinité totale engagée (soit au minimum du potentiel moléculaire). C'est exactement ce que nous avons dit quand nous raisonnions sur une image hypothétique du mécanisme élémentaire; mais on voit maintenant que sa

⁽¹⁾ Pour un exposé d'ensemble de la théorie de l'affinité variable on se reportera à la conférence de M. Orékhoff, parue dans la *Revue générale des Sciences*, 15 et 30 mai 1923.

connaissance nous est inutile : pour déterminer les conditions d'affinité d'une séparation d'isomères, ou d'une tautomérisation, il nous suffit de peser les capacités affinitaires des radicaux présents, c'est-à-dire, comme on l'a remarqué au passage, d'évaluer comment l'engagement d'une substance dans une association synthétique, modifie l'énergie de ses liaisons — c'est-à-dire, en définitive, comment il faut corriger la grossièreté de la règle d'additivité pure et simple des fonctions chimiques.

La règle de répartition des affinités est une loi de concurrence, et cela se conçoit, car des conditions de structure viennent limiter la liberté totale des atomes, de diminuer indéfiniment leur potentiel relatif. Mais les considérations stériques ne sont fécondes que si elles permettent un critérium expérimental ; et celui qui a été proposé par les promoteurs de ces théories d'affinité variable, à savoir que la somme des affinités engagées par un atome dans ses liaisons, ne peut excéder une valeur fixe, qui est sa *capacité propre*, que par suite les liaisons qui attachent un même atome varient exactement aux dépens l'une de l'autre — permettrait en première approximation, de résoudre tous les problèmes d'affinité, si, toutefois, on connaissait les capacités affinitaires des divers radicaux.

On voit maintenant que les faits de *mésomérisation* vont être ramenés à une commune conception, et bien facilement, à une commune notation. Nous concevons en effet que la liaison, figurée sans appréciation, par le trait habituel, peut s'épuiser du fait des nouvelles répartitions d'affinité, au point de n'opposer plus de résistance à la dissociation — à ne plus compter pour régler la filiation des substances nouvellement dérivées ; et au contraire, qu'une énergie potentielle relative à peine manifestée initialement, puisse s'exalter au point de prendre la valeur énergétique, et le rôle dans l'individualisation des substances, d'une véritable liaison. Sur les formules usuelles, on verrait une anomalie,

mais une notation cotée des liaisons permettrait de distinguer, la brusque mutation de la répartition affinitaire — véritable fait de transposition — d'une évolution plus lente au cours d'une série de dérivations, ce qui appartient à la mésomérie. Et c'est dans ce sens que sans doute nous trouverons le moyen de dissiper les difficultés de systématiques.

On nous objectera que la théorie de l'affinité variable se heurte à de nombreuses difficultés; que si la notion de variabilité elle-même est maintenant universellement acceptée, en revanche la loi de concurrence des affinités est insuffisamment dégagée : que celle qu'on croit tenir paraît influencée par les phénomènes de polarisation et d'ionisation, très obscurs. Nous répondrons à cela que l'étude des transpositions moléculaires conduite de ce point de vue, s'y est révélée si intéressante, qu'il est très désirable d'en faire l'épreuve dans le domaine de la tautomérie.

Dans notre étude de l'acide phtalonique, nous avons ébauché l'étude de la tautomérie suivant le programme que nous venons de décrire : nous avons trouvé dans l'étude systématique des dérivés d'une même architecture fondamentale, des variations de propriétés que nous avons cherché à expliquer par la concurrence des radicaux.

Nous ne croyons pas que nos résultats aient pu jamais être rapportés nettement à une superposition d'isomères : en revanche, une interprétation dynamique des faits, nous a apporté un peu de lumière sur l'ensemble de la chimie des dérivés phtalide-carboniques, en permettant d'embrasser d'un même point de vue des phénomènes très curieux et très dissemblables au premier abord.

CHAPITRE II

L'ACIDE PHTALONIQUE

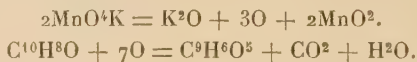
§ 1^{er}. — Préparation

L'acide phtalonique (qui va constituer notre unique matière première) se forme dans l'oxydation de beaucoup de substances à noyau naphthalénique, pourvu que la réaction ne soit pas trop vive, sinon l'acide phtalique prend naissance aussitôt.

C'est ce dernier seul, qu'on obtient dans les oxydations par les permanganates en milieu acide. Au contraire en milieu alcalin, on peut isoler les produits intermédiaires et, par un choix judicieux des éléments de l'expérience on parvient à d'assez bons procédés de préparation de l'acide phtalonique. Nous avons repris les diverses réactions signalées dans la littérature, en cherchant les conditions où elles constituent un mode vraiment pratique de préparation : les chercheurs feront leur choix d'après leurs disponibilités en matières premières et en appareillage.

1^o Oxydation de l' α -naphtol.

Elle s'effectue suivant les équations :



La réaction est connue depuis longtemps, comme nous l'avons vu au chapitre I^{er}, § 1^{er} ; nous l'avons reproduite dans deux cas : à froid, sans excès initial d'alcali, le rendement ne dépasse pas 15 o/o en un acide phtalonique fortement

souillé d'acide phtalique ; aux environs de 32°, avec un notable excès initial d'alcali, on atteint 60 o/o. Cette méthode de préparation n'a d'autre avantage que de ne demander qu'un appareillage tout à fait rudimentaire, mais le produit obtenu est coloré, d'aspect un peu malpropre.

2° Oxydation de la naphthaline.

En raison de son intérêt, aussi bien théorique que pratique, cette réaction a été souvent étudiée. Le mécanisme véritable en est encore mal connu. La méthode restée longtemps classique, de préparation de l'acide phtalonique par ce procédé, a été décrite en détail pour la dernière fois par Graebe et Trumpy (ref. 1) d'après les indications du brevet de Tcherniac, mais nous avons vérifié qu'elle supporte de nombreuses modifications qui permettent de la rendre plus maniable, avec des rendements à peu près équivalents. Remarquons qu'à partir de maintenant, il est logique de compter le rendement par rapport au *permanganate*, qui est ici le produit précieux.

L'équation de réaction étant : $C^{10}H^8 + 8O = C^8H^6O^5 + CO^2 + H^2O$.

On voit que 1 kg. de MnO^4K devrait suffire à oxyder 152 g. de naphthaline, pour donner 232 g. d'acide phtalonique. En réalité, nous n'avons pas dépassé 24 o/o. Graebe et Trumpy indiquent 36 o/o : nous pensons qu'ils disposaient d'un meilleur appareillage : la question de l'agitation prime toutes les autres, et dans de petites opérations, avec 100 g. de MnO^4K seulement on atteint facilement 50 o/o. Quant à l'acide phtalonique obtenu, il est parfaitement incolore.

EXPÉRIENCES. — a) Décrivons rapidement notre reproduction de l'expérience de Graebe et Trumpy, avec des améliorations peu importantes : 15 l. d'eau et 240 g. de naphthaline sont portés à l'ébullition, et l'on ajoute 150 g. de MnO^4K , par fraction de

100 g. en attendant avant chaque reprise, la décoloration de la fraction précédente.

L'opération exige une grosse marmite fermée, un très large réfrigérant traversant son couvercle, et un vigoureux dispositif de chauffage. L'ébullition doit être tumultueuse, sinon la proportion d'acide phtalique devient très grande : il faut naturellement ringarder sans cesse le réfrigérant où s'amassent des bouchons de naphthaline ; au bout de 5 heures, le liquide est décoloré, il est alors essoré et acidifié par 800 g. d'acide sulfurique concentré, évaporé par ébullition à l'air libre jusqu'à un poids total de 400 g. : le sulfate de potassium se sépare en abondance : le liquide essoré est évaporé à sec puis le résidu est abandonné, comme toujours, plusieurs jours en solution dans deux fois son poids d'eau, pour le débarrasser de l'acide phtalique : on obtient finalement 105 g. d'acide phtalique, dont la pureté est satisfaisante quoique assez variable selon les opérations.

Ce procédé rapide, mais extrêmement incommode, demandait à être amélioré : nous l'avons modifié de plusieurs manières :

b) Une suspension de 1500 g. de permanganate dans 1500 g. d'eau est portée à l'ébullition ; à ce moment 240 g. de naphthaline sont introduits d'un seul coup.

La décoloration apparaît bientôt mais le gain en acide phtalique n'est que de 88 g.

c) Un essai a été conduit dans les mêmes conditions d'appareil et de dilution que l'essai (a) mais en doublant la quantité initiale de naphthaline (ici 500 g.) et en ne partageant l'addition totale du permanganate qu'en 4 fractions : tout est fini en 2 heures 1/2 et l'on sépare 100 g. d'acide phtalique, ce procédé est à peu près aussi rémunérateur que celui de l'essai a), et l'on gagne la moitié du-temps.

d) Le désir d'éviter l'ébullition, source de grandes complications d'appareillage, nous a amené aux deux essais suivants, qui ont l'intérêt de faire comprendre ce que devient la réaction quand la température varie. Dans une capsule disposée sur un bain-marie, on verse 2 litres d'eau, on ajoute 160 g. de permanganate, 56 g. de naphthaline finement pulvérisée et 20 g. de CO_3K^2 , puis le tout est maintenu sous une agitation assez vive, à une température voisine de 40°, au bout de 2 jours la réaction est presque terminée : il faut néanmoins un peu de bisulfite pour décolorer le liquide : après traitement habituel, on obtient 10 g. d'acide phtalique. Le rendement est le même que dans les opérations à l'ébullition : l'abaissement de température n'a eu

d'autre effet que d'étaler le phénomène dans un grand intervalle de temps.

e) Le dispositif employé dans l'essai suivant, est celui même dont nous nous sommes servi pour oxyder la tétraline : nous le décrirons en détail plus loin : 50 g. de naphthaline et 500 g. d'eau furent agités très vivement, la température étant maintenue voisine de 70° ; 210 g. de permanganate ont alors été introduits par fractions successives de 20 g. environ. Une durée fixe de 1/2 heure a été reconnue nécessaire pour atteindre la décoloration du liquide après chacune d'elles : l'analyse des produits fut terminée comme dans les essais précédents et révéla 12 g. d'acide phtalonique, d'où le rendement de 24 o/o, voisin de celui des essais précédents : l'allure de la réaction est encore la même, elle a duré cette fois 6 heures : nous avons pu ainsi diminuer considérablement la dilution, mais nous étions réduits à des opérations portant sur de petites quantités de matière, les dispositifs d'agitation rapide dans de grands récipients n'étant pas usuels dans les laboratoires.

Nous avons tenu à donner le détail de ces expériences : la naphthaline reste d'un emploi intéressant, puisque l'on ne trouve pas encore usuellement en France la tétraline, dont nous allons parler maintenant.

3° Oxydation du tétrahydronaphtalène (tétraline).

Elle s'effectue suivant l'équation :



et théoriquement, exige un supplément de 25 o/o sur la quantité de permanganate qui fournirait un gain équivalent d'acide phtalonique, à partir de la naphthaline. Cette dépense est largement compensée par une grande amélioration du rendement, atteignant facilement 55 o/o. De la sorte, 1 kg. de permanganate donne 70 g. d'acide phtalonique par oxydation de la naphthaline et 100 g. à partir de la tétraline. De plus on peut opérer en solution beaucoup moins étendue. Enfin la marche de la réaction est bien plus régulière, et l'acide phtalonique obtenu est presque aussi propre que celui qui provient de la naphthaline. Là s'arrête l'énumération des

mérites du procédé qui marque un progrès incontestable sur les précédents. On le doit à v. Braun et Braunsdorf (*B.*, t. 56, 2332) mais nous croyons difficile de partager leur enthousiasme devant des « rendements quantitatifs », en un acide phthalonique « d'une pureté presque analytique » de ce procédé « d'une commodité tout à fait extraordinaire » nous avons très soigneusement appliqué leur méthode, et étudié l'allure de la réaction dans divers cas. Elle s'est révélée très délicate à conduire, et la description des expériences permettra d'en faire comprendre la raison profonde.

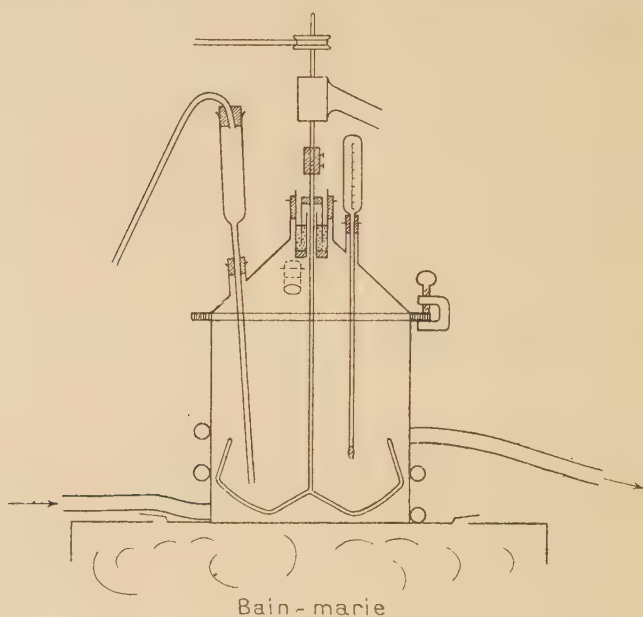


Fig. 5.

EXPÉRIENCES : nous avons utilisé l'appareil suivant (fig. 5) : une marmite en cuivre rouge d'environ 2 litres est surmontée d'un couvercle qui, pendant la durée de l'oxydation est luté sur la marmite, collerette sur collerette, avec un ciment de pierre ponce pulvérisée et de silicate de potasse. De plus, des étriers

de serrage maintiennent l'ensemble en place. Un agitateur en cuivre, pénétrant par un orifice à fermeture hydraulique, communique un vif mouvement de rotation (250 tours-minute) à la masse du liquide qui ne dépasse pas le volume d'un litre et demi. L'appareil est solidement posé sur un bain-marie, cependant qu'un serpentín de plomb à circulation d'eau froide, enroulé autour de la marmite, permet de hâter la réfrigération, en cas d'emballement des réactions. Trois orifices sont percés dans le couvercle; l'un d'eux laisse passage à un thermomètre, l'autre est traversé par un tube étroit qui à l'extérieur, se prolonge par un segment plus large, où s'adapte un tube coudé à longue branche descendante.

Pendant les oxydations, ce dispositif sert de réfrigérant à air, suffisant pour condenser la vapeur d'eau et la tétraline entraînée: l'extrémité inférieure du tube est alors remontée au-dessus du niveau du liquide. Pour juger de la marche de la réaction à un moment donné, il suffit d'arrêter l'agitation, de plonger le tube dans le liquide, et d'en aspirer, par la branche descendante du tube coudé, une colonne dont on note la couleur. Enfin le troisième orifice du couvercle sert aux introductions de matières.

Dans tous nos essais, nous avons opéré uniformément en introduisant d'abord toute l'eau et toute la tétraline, puis le permanganate par portions, sa masse totale étant celle qui correspond théoriquement à la masse de tétraline engagée, d'après l'équation de la réaction: la dilution était toujours de 1 litre d'eau par molécule-gramme (132 g.) de tétraline.

a) Dans des expériences préliminaires, nous avons cherché à reconnaître l'influence de la température sur l'allure de la réaction.

Si l'on abandonne à l'agitation à froid, 5 g. de tétraline et 350 g. d'eau avec une portion de 20 g. de permanganate, on ne constate aucune réaction appréciable au bout d'une heure.

L'oxydation est donc très lente dans ces conditions: si l'on élève progressivement la température, on constate qu'il faut atteindre 50° pour saisir une réaction: elle s'amorce avec lenteur marquée par un échauffement spontané de plus en plus rapide de la masse, et le thermomètre monte jusqu'à 60° au bout d'une demi-heure; à ce moment, le liquide est décoloré, si alors on ajoute une deuxième fraction de 20 g. de permanganate, la température s'élève à 85° et le liquide se décolore en 7 minutes. Si l'on maintient la masse sur le bain-marie bouillant, on constate le phénomène suivant: les additions de permanganate 20 g.

par 20 g. sont suivies d'une décoloration presque immédiate, jusqu'au moment précis où la moitié du permanganate calculé a été introduit à partir de ce point, la durée d'une décoloration s'élève à 10 minutes et reste sensiblement fixe jusqu'à la fin : 400 g. de permanganate ont été ainsi introduits en tout ; le traitement de la masse est alors poursuivi comme dans les cas des oxydations de naphthaline ; on aboutit à un mélange d'acide phtalonique et phtalique très riche en ce dernier.

Nous retiendrons de cet essai que, dans sa première phase au moins, l'oxydation a une tendance à s'emballer spontanément, gagnant la température de l'eau bouillante où le rendement baisse beaucoup. Quant à la discontinuité très nette de la vitesse de décoloration des portions de permanganate, elle recevra sans doute son explication quand sera élucidé le mécanisme de l'oxydation du noyau naphthalénique.

b) Les opérations que nous allons décrire maintenant, nous ont servi à préparer de grandes quantités d'acide phtalonique ; nous les décrirons telles que de nombreux tâtonnements en ont fixé les détails, 132 g. de tétraline et 1 litre d'eau, sont introduits dans l'appareil, avec un peu de soude pour assurer l'alcalinité au départ. 1 050 g. de permanganate sont ajoutés 20 g. par 20 g. Le réglage de la température est très délicat. V. Braun et ses collaborateurs donnent une indication bien vague : « aux environs de 65° » ; il faut entendre, d'après nos essais, que 64° est une limite inférieure, à laquelle l'oxydation commence à traîner. Et 68° une limite supérieure au-dessus de laquelle elle s'emballé. Il faut arriver à se maintenir entre ces deux points, comptant sur la chaleur de la réaction pour garder la température fixe. Tout petit écart se présente sous forme d'une baisse de rendement, et d'une perte de temps sérieuse pour rétablir la régularité de l'opération.

Dans ces conditions, voici la vitesse observée : toutes les portions sont décolorées en 8 à 10 minutes, au début, cette durée est encore de 11 à 12 minutes jusqu'aux dernières portions, pour lesquelles elle s'allonge à 25 minutes ; l'opération totale dure donc environ 10 heures, pendant lesquelles la surveillance doit être absolument continue.

Une suite de 10 opérations de ce genre, ayant mis en œuvre en tout 9 865 g. de permanganate, a donné 1 969 g. d'acide phtalonique. L'acide brut avait abandonné, par repos prolongé de sa solution aqueuse, 60 g. d'acide phtalique.

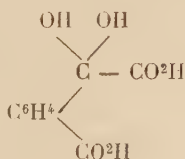
Enfin notons qu'un entraînement à la vapeur est indispensable pour le purifier d'un excès de tétraline.

Le rendement global de ces opérations est de 56 o/o sans que le rendement individuel ait dépassé 75 o/o.

§ 2. — Purification et propriétés physiques.

L'acide ainsi obtenu, par évaporation de sa solution aqueuse, est une masse d'abord résineuse, puis qui se prend en un gâteau cristallin, grisâtre très compact. Il titre 98 à 99 o/o d'acide pur : il peut contenir un peu d'acide phtalique, d'acide phtalaldéhydique, et souvent un peu d'acide oxalique, voire d'oxalate de chaux. Il contient aussi encore un peu d'eau qui abaisse le point de fusion. L'acide phtalonique forme un hydrate défini (Graebe et Trumpy réf. à deux molécules d'eau, qui cristallise très lentement par évaporation à l'air, d'une solution aqueuse très concentrée d'acide phtalonique : les cristaux ont la forme de tablettes hexagonales dérivées du prisme monoclinique ; on voit tout de suite que le plan de l'hexagone est la troncature g_1 (fig. 6).

Par analogie avec les hydrates des acides α -cétoniques déjà connus on a attribué à cet hydrate la formule :



Nous reviendrons plus loin sur cette hypothèse.

Cet hydrate fond à 37°, il est très soluble dans les solvants oxygénés, insoluble dans les carbures. Il se dissout bien plus facilement dans l'éther que l'acide phtalonique lui-même.

L'acide phtalonique anhydre est soluble dans l'alcool, d'où il est impossible de le faire recristalliser ; il est soluble dans l'acide acétique, d'où il se sépare très lentement en gros cris-

taux. Il est très peu soluble dans l'éther anhydre, et la solution beaucoup trop hygroscopique pour permettre une recristallisation facile (1). Il se dissout facilement dans l'éther acétique d'où il recristallise bien surtout après addition à la solution d'un peu de benzène; mais on n'obtient ainsi un produit vraiment pur, que si l'acide employé est rigoureusement anhydre. Cette condition est difficile à réaliser et à maintenir, car l'acide phtalonique est extrêmement avide d'humidité.

Pour l'obtenir rigoureusement pur, il faut passer par l'in-

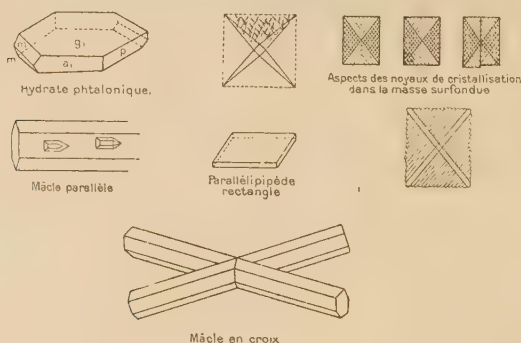


Fig. 6.

termédiaire de l'anhydride; celui-ci après cristallisation dans l'anhydride acétique et bien lavé au benzène, est soumis à l'hydratation spontanée à l'air; dès qu'il a franchement blanchi, on dissout la masse dans l'éther acétique chaud, on ajoute un peu de benzène, et par refroidissement, l'acide phtalonique cristallise. Il fond à 148° - 149° . Les solutions d'acide pur, évaporées, ne donnent jamais, après prise en masse du résidu, un solide fondant plus haut que 144° .

L'acide phtalonique anhydre cristallise en prismes à base rectangle ou hexagonale. Ces cristaux sont presque toujours

(1) BOESEKEN (*Rec. Tr. ch. P. B.*, t. XL, 568) a fait recristalliser l'acide phtalonique dans l'éther + CHCl_3 , et n'a obtenu comme point de fusion que 143° - 144° .

associés suivant une macle en croix caractéristique ; la cristallisation des résidus d'évaporation des solutions aqueuses, se propage de cette manière : les branches d'une croix initiale se couvrent de deux systèmes parallèles de rameaux, et l'ensemble, a l'apparence d'un rectangle et de ses diagonales. Mais on obtient aussi dans certains cas des groupes macclés de grande dimension : les extrémités des branches de la croix sont terminées par des sections droites. Les prismes isolés sont terminés à une extrémité par une section droite, et à l'autre par une pyramide hexagonale. Enfin les faces des prismes sont fréquemment porteuses de petits éléments cristallins formant macle parallèle ; leurs faces parallèles aux arêtes du prisme sont limitées à leurs extrémités, de manières nettement différentes, et ces détails semblent bien révéler une polarité de l'axe et une hémiedrie par disparition du centre.

§ 3. — Titrage et acidité de l'acide phtalonique.

Après cet exposé des propriétés de l'acide phtalonique pur, il faut indiquer les moyens d'apprécier sa pureté ; nous étudierons successivement le titrage de l'acide phtalonique, son comportement en solution aqueuse, nous serons ainsi conduits à exposer la question de ses *fonctions acide*. Puis nous déterminerons sa dissociation électrolytique.

^{1°} *Dosage par oxydation.* — Rappelons cette méthode indiquée par Boswell (*J. of Americ. Chem. Soc.*, 29, 230). Le permanganate de potassium en milieu alcalin, oxyde l'acide phtalonique en acide phtalique d'après l'équation :



les gouttes de solution titrée de permanganate, tombant dans une solution phtalonique additionnée d'une notable dose d'acide sulfurique, se décolorent immédiatement, et le virage final est assez net ; on peut alors dépasser de quel-

ques gouttes ce point, et, après quelques minutes de repos, évaluer l'excès de permanganate à l'aide d'une liqueur titrée d'oxalate de soude, versée goutte à goutte très lentement jusqu'à décoloration du liquide à titrer.

EXEMPLE. — Un échantillon d'acide pur (de l'anhydride, recristallisé dans l'éther acétique + benzène) a donné le résultat suivant :

P. de matière : 0 g. 1925 ; virage au permanganate direct N/10 : 19 cm³ 30 ; complété à 20 cm³ de permanganate ; virage en retour à l'oxalate : 0 cm³ 25 correspondant à 19 cm³ 75 de permanganate utilisé : le calcul prévoyait 19 cm³ 8.

2° *Titration acidimétrique.* — C'est le complément indispensable du dosage d'oxydabilité ; en effet, si l'acide phtalonique est souillé d'acide phtalique, il est trop acide et pas assez réducteur ; si, au contraire il contient de l'acide phtalaldéhydrique ou du carbure initial il est trop réducteur et pas assez acide. Mais la comparaison des deux méthodes, ne donne d'indication valable que si l'on connaît leur sensibilité respective. Celle du dosage oxydant vient d'être prouvée. Le titrage acidimétrique exige plus de précautions : son étude va nous conduire à d'importants résultats théoriques. On sait depuis longtemps (Tcherniac, réf. 2) que le résultat dépend de l'indicateur employé ; les chiffres suivants le montrent clairement :

a) *Bleu de thymol.* — Titration directe par la soude N/10 ; une solution environ N/10 d'acide phtalonique se colore en rose avec quelques gouttes de bleu de thymol ; mais dès le début de l'addition de soude, la teinte passe progressivement au jaune. Un virage net au bleu se produit au point 19 cm³ 15 de soude pour 10 cm³ de liqueur analysée. Un dosage comparatif oxydant a donné 19,3 pour 20 cm³.

b) *Phénolphthaléine.* — 10 cm³ de la solution précédente ont viré nettement au rose au point 19,02.

On voit que ces deux indicateurs, pour lesquels le pH du virage alcalin est le plus élevé, donnant des résultats concordant à peu près, corroborés également à peu près par le dosage

oxydant et révélant deux fonctions acide; il ne faut guère espérer, d'après nos expériences, de meilleur accord entre les divers modes de dosage. Comparons maintenant ces résultats avec ceux que donne l'emploi d'autres indicateurs.

Une solution phtalonique, titrée à la soude directe avec la phénolphthaléine a viré nettement au point $13\text{ cm}^3\text{ 8}$ pour 10 cm^3 de solution analysée : dans un dosage où 10 cm^3 ont été additionnés de 20 cm^3 de soude N/10 et l'excès de soude titrée en retour par HCl N/10, également en présence de phénolphthaléine, le point trouvé a été de 14 cm^3 de soude utilisée; cette solution ainsi titrée avec certitude, a servi aux expériences que voici :

c) *Tournesol*. — Cette même solution phtalonique est alors titrée en prenant le tournesol comme indicateur : dans le titrage direct à la soude, par 10 cm^3 de solution analysée, on remarque un très mauvais virage, d'environ 1 cm^3 d'étendue qui se termine à $13\text{ cm}^3\text{ 7}$. La solution de phtalonate de soude finale marque une hydrolyse nette au tournesol. Si, au contraire, on titre en retour avec HCl on a un virage très net au même point.

d) *Hélianthine*. — 10 cm^3 de la même solution, colorés à l'hélianthine, virent au point 7 cm^3 de soude N/10 : le virage est progressif, de $0\text{ cm}^3\text{ 5}$ d'étendue; si, au contraire on complète à 20 cm^3 l'addition de soude pour revenir à l'acidité par HCl N/10, on observe un virage un peu meilleur ($0\text{ cm}^3\text{, 3}$ d'intervalle) au point $7,05$. Il en résulte que l'hélianthine manifeste la moitié de l'acidité totale de la solution phtalonique (Tcherniac, *loc. cit.*).

En résumé, dans les conditions de dilution actuelles, l'acide phtalonique est seulement monoacide à l'hélianthine, nettement diacide au bleu de thymol et à la phtaléine, et aussi, quoique tout juste, au tournesol.

Nous en tirerons deux conclusions, l'une pratique, l'autre théorique :

a) Les essais précédents nous fixent les conditions optimales du titrage acidimétrique des solutions phtaloniques. Les titrages directs à la soude, les plus rapides, donnent une très grande précision par l'emploi du bleu de thymol ou à défaut, de la phénolphthaléine. D'aussi exactes indications viendront des titrages au tournesol, à l'acide chlorhydrique, en retour.

Enfin les titrages à l'hélianthine donneront, dans le cas d'un mélange, d'acide phtalonique et d'un acide fort (par exemple, phtalique) une deuxième équation qui permettra de doser l'acide phtalonique présent dans le mélange.

b) Mais les titrages de l'acide phtalonique avec les divers indicateurs nous renseignent sur sa dissociation électrolytique.

3° *La dissociation de l'acide phtalonique.* — La solution décimormale d'acide phtalonique, a un pH tout à fait voisin de celui du virage acide du bleu de thymol, soit vers 1,5.

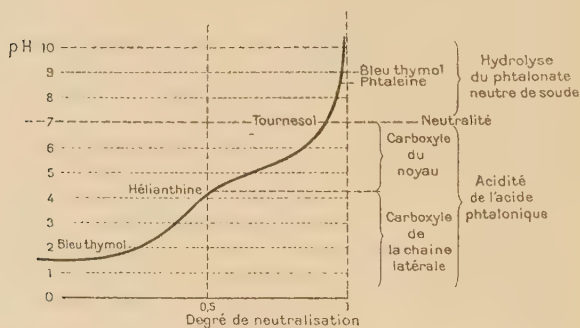


Fig. 7.

Tant que la neutralisation alcaline de la solution acide n'atteint pas la moitié de l'acidité totale, le pH reste inférieur à celui du virage de l'hélianthine soit : 4,5.

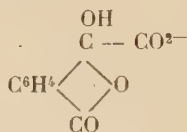
Quand la moitié de l'acidité est neutralisée elle décroît progressivement jusqu'à $pH = 7$ (virage du tournesol), et cette valeur est atteinte, nettement avant la neutralisation complète (au plus tard quand il reste encore 1/20 de l'acidité totale, c'est-à-dire 1/10 de celle qui correspond à la deuxième fonction acide). L'hydrolyse du phtalonate, correspond à un pH voisin du virage de la phtaléine. Dans la courbe, figure 7, nous avons résumé les résultats des titrages directs : nous avons en abscisses la quantité moléculaire de soude

ajoutée, rapportée à une molécule d'acide phthalonique, en ordonnées les pH : ce schéma est caractéristique du titrage d'un diacide, dont une fonction est forte, et l'autre très faible. Pour nous rendre compte de leur force respective, nous pouvons calculer les coefficients de dissociation correspondant : la grande différence des acidités, nous assure que dans une solution pas trop étendue d'acide phthalonique, la dissociation de la fonction forte, fait entièrement rétrograder la dissociation de la fonction faible : cette hypothèse nous permet de saisir l'ordre de grandeur du coefficient de dissociation de la fonction forte Süss (*Mon. f. Ch.*, 26, 1331) a mesuré la conductibilité de l'acide phthalonique en solution étendue, il a trouvé $K = 2,1$ ce qui correspond aux plus fortes valeurs rencontrées pour les acides organiques. On en déduit pour la solution décimale, un pH voisin de 1,2, ce qui est bien d'accord avec la teinte du bleu de thymol ⁽¹⁾. Boeseken (*loc. cit*) a trouvé $K = 2,7$ (Voir plus loin notre valeur $K = 3,2$).

Quand la première fonction est exactement neutralisée, on peut estimer qu'il ne reste plus en solution que des ions : H^+ et Na^+ , l'acide mono-ionisé (où seule la fonction acide forte est dissociée, l'autre restant neutre) et l'ion bivalent (où les deux fonctions sont dissociées) : appréciée à sa dissociation, la deuxième se révèle très faible. Désignons, d'une manière générale, dans l'équation de dissociation électrolytique d'un acide AH , par k le coefficient de dissociation, et respectivement par η , CA^- et $C.H^+$ la concentration moléculaire de l'acide, ionisé ou non, la concentration des ions de l'acide et celle des ions hydrogène, rappelons l'équation fondamentale : $\frac{CA^-}{\eta} = \frac{k}{CH^+ + k}$; au moment de la teinte sen-

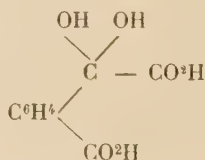
⁽¹⁾ Rappelons les notations usuelles : dans la relation $\frac{CAH}{CA \times CH} = C^te$, on désigne celle-ci par $\frac{K}{100}$.

sible du tournesol $\text{CH} = 10^{-7}$, les dosages nous ont montré que 9/10 seulement de l'acide libre est neutralisé : si nous prenons ce degré de neutralisation pour le degré de dissociation (ce qui est rigoureusement exact au $\text{pH} = 7$) la relation précédente donne : $K = 9 \times 10^{-5}$. On s'assure immédiatement qu'un tel acide est neutre à l'hélianthine, et que son titrage à la phtaléine est précis : mais c'est un acide extrêmement faible, plus faible que l'acide benzoïque, $K = 6,10^{-3}$ et que l'acide acétique $K = 1,8.10^{-3}$; il se rapproche d'une acidité phénolique ; ce résultat est surprenant : on pouvait s'attendre pour un carboxyle lié au noyau benzénique, à une acidité de l'ordre de celle de l'acide benzoïque : pour l'acide opianique $K = 0,088$, de même pour l'acide éther phtalonique $K = 0,013$; et tout de suite vient à l'esprit d'écrire pour l'acide mono-ionisé phtalonique une formule oxylactonique :



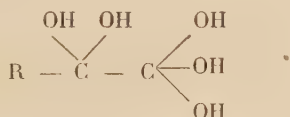
dont la dissociation n'a aucune raison de ressembler à celle de l'acide benzoïque.

Cette hypothèse vraisemblable a souvent été invoquée en pareil cas (Cf. Süss, *loc. cit.* Sur les éthers acides homophthaliques; Wegscheider, *B.* 36, 1541, sur l'acide nitro-opianique). Mais dans le nôtre, elle paraît contredire formellement celle que nous avons adoptée précédemment, d'une hydratation de l'acide en solution aqueuse, suivant une formule polyhydroxylée :



Remarquons que cette difficulté est originale, propre à un acide qui soit en même temps α -cétonique et δ -diacide (l'analogue en chaîne ouverte n'est pas connu [acide α -céto-glutaconique]).

C'est le moment de rappeler le curieux résultat de Bæseken (Cf. *Rec. tr. ch. P. B.*, t. 40, p. 553) appliquant à l'acide phtalonique sa méthode de caractérisation des hydroxyles voisins, dans un composé organique, par mesure de sa conductibilité en solution aqueuse, en présence d'acide borique. Il se forme quand les positions relatives des hydroxyles sont favorables, des complexes provoquant une exaltation importante de la conductibilité. Or le phénomène général reconnu par cet auteur, sur tous les acides α -cétoniques est une exaltation de conductibilité qui est considérable en solution plus ou moins concentrée, selon les cas, mais qui décroît et finit par cesser complètement lorsque la dilution augmente; et il explique ce fait par une hydratation de l'acide suivant une formule polyhydroxylée :

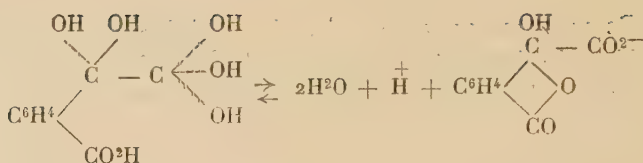


qui est détruite par la dilution.

Ce résultat très net et général, est cependant inconciliable avec ce que la loi d'action de masse oblige à attendre d'un équilibre d'hydratation ordinaire (Cf. Nernst, *Traité de Ch. Physique*, 1^{re} éd. franç., t. II, p. 35).

La disparition des hydrates doit dépendre d'un phénomène réversible qui augmente avec la dilution.

C'est pourquoi nous supposons à notre tour, que ce phénomène est la dissociation électrolytique. Nous considérerons les molécules neutres comme hydratées les ions comme anhydres, et nous écrivons le schéma suivant qui accorde, à la fois, nos titrages d'acide phtalonique, les résultats de Bæseken, et les exigences de l'action de masse.



Dans cette hypothèse, l'acide borique ne créerait de complexe qu'avec les molécules neutres. On peut, sans aucun calcul, se rendre compte grossièrement du processus suivant lequel son introduction modifie l'équilibre électrolytique, dans la solution d'un acide auquel il s'associe en complexe. C'est un nouvel équilibre qui se superpose au premier, retirant dans la phase homogène les molécules d'acide entrées dans le complexe, il diminue par cela même, la partie ionisée, dont la dissociation doit rétrograder; de plus, donnant naissance à des complexes d'une acidité très grande, il enrichit la solution en ions H^+ , et de ce fait aussi, la dissociation initiale rétrograde. On conçoit que ces deux effets concordants permettent d'observer une grande exaltation de conductibilité, faisant croire à une grande hydratation des molécules, dans un domaine de dilution où pourtant l'acide organique, isolé, subirait une ionisation déjà considérable. Pour que le complexe borique cesse de se manifester, il faut que la dissociation, déjà très considérable de l'acide organique, laisse peu de matière à la formation d'un complexe affectant les molécules neutres, cependant que la concentration en ions H^+ , déjà grande, fait rétrograder à son tour le peu de molécules complexes dissociées.

Ces considérations nous expliquent que la courbe qui relie l'exaltation de conductibilité avec la dilution, c'est-à-dire, en gros, la proportion de molécules neutres saisies par l'acide borique, ne soit aucunement calquée sur celle qui représente la décroissance de cette proportion dans une solution aqueuse pure, de plus en plus étendue; on peut même prévoir comment elle doit varier. Dans une première période, le complexe est complètement victorieux de la dissociation organi-

que, dans une deuxième, c'est l'inverse : la chute de l'une à l'autre doit être soudaine : c'est bien ce que Bøeseken a remarqué, et qui apparaît avec évidence dans ses tableaux traduits sur la figure 8.

En résumé : les études sur l'acidité de l'acide phtalonique et sur la dissociation des acides α -cétoniques, se prêtent un mutuel concours : le phénomène de déshydratation qui accompagne leur ionisation, révélé par les expériences de Bøeseken, reçoit une vérification tout à fait spéciale dans le cas de l'acide phtalonique, puisqu'il se traduit par un pas-

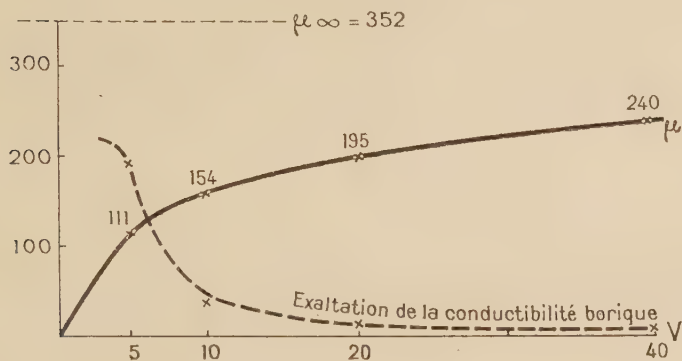


Fig. 8.

sage à la forme phtalidique, d'une très faible acidité aux titrages. Ce dernier point constitue par ailleurs un fait très intéressant : en effet les acides phtalaldéhydrique et opianique, nous l'avons vu, se dissocient comme des acides benzoïques substitués. C'est donc bien, sans doute, la substitution en α , dans la chaîne aldéhydrique, de H par un carboxyle *ionisé* qui provoque le changement de structure : et il est curieux de rapprocher cet effet de celui, tout analogue que provoque la nitration en *ortho* du noyau opianique (Wegscheider, voir plus haut).

Il est en effet assez rare que l'on puisse comparer avec

certitude l'influence sur une molécule d'une *substitution* à celle d'une *ionisation*.

Ces considérations prendront leur vraie signification lorsque nous aurons précisé la structure de l'acide *phtalonique anhydre*.

§ 4. — Sur la dissociation des acides α -cétoniques ⁽¹⁾.

I. — ÉNONCÉ DU PROBLÈME

Les mesures de conductibilité électrique sur les solutions d'acides α -cétoniques, avaient apporté jusqu'ici à leurs auteurs des résultats anormaux et inexplicables : d'après lesquels il ne semblait pas que la dissociation s'effectuât suivant la loi d'action de masse, dont nous rappelons l'expression : $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K$ (α désigne l'indice d'ionisation, V le volume moléculaire et K la constante caractéristique de l'acide, ou coefficient de dissociation). D'après les valeurs expérimentales, le premier membre de cette relation, pour un acide α -cétonique donné, prenait, à dilutions croissantes, des valeurs sans cesse décroissantes. C'est en particulier la conclusion de Bader (*Z. phys. ch.*, 6, 313) pour l'acide phénylglyoxylique, de Süss (*Z. phys. ch.*, 3, 249) pour l'acide phtalonique, de Boeseken et Félix enfin (*Tr. Rec. P. B.*, 40, 568) qui a repris récemment l'étude des deux premiers et de quelques autres acides. (C'était aussi celle d'Ostwald pour l'acide pyruvique : cf. *Z. phys. ch.*, 3, 192).

Les premiers auteurs n'avaient considéré ces anomalies que comme des phénomènes fortuits; Süss pensait à une décomposition de l'acide phtalonique dans la cuve électroly-

(¹) Nous remercions bien sincèrement M. ROGER BARRÉ, élève au Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne, de sa collaboration à la partie expérimentale de cette étude.

tique aux grandes dilutions. Boeseken reconnaît le phénomène comme général, mais n'en donne aucune explication.

D'ailleurs le tableau des valeurs de K , varie parfois beaucoup suivant les auteurs. La seule conclusion générale est que ces acides sont exceptionnellement forts parmi les acides organiques. Il est important de regarder de près comment les calculs ont été conduits.

Il faut d'abord donner la liste des valeurs de α . On la connaît à la dilution V , par le rapport $\frac{\mu V}{\mu \infty}$ des conductibilités moléculaires à la dilution V , et à la dilution infinie.

Pour atteindre cette dernière, on peut, soit tracer la courbe des conductibilités μ d'un acide, et déterminer graphiquement son asymptote, soit mesurer la conductibilité des sels de sodium, dont les solutions sont en général très voisines de la dissociation complète, à des dilutions modérées déjà. Soit par exemple le sel $\Lambda.\text{Na}$: on calcule ainsi :

$$\mu\text{ANa} = \mu\Lambda^- + \mu\text{Na}^+; \mu\text{AH} = \mu\text{ANa} - \mu\text{Na}^+ + \mu\text{H}^+.$$

Enfin, l'on peut beaucoup plus simplement se contenter d'appliquer la règle d'Ostwald, d'après laquelle la mobilité d'un ion organique — la même pour tous les isomères — s'évalue d'après le nombre d'atomes qu'il contient. Cette règle attribuée à l'ion phtalonique et à l'ion phénylglyoxylique des mobilités à peu près identiques, égales à 377. C'est la valeur adoptée par Süss et Boeseken. Bader, pour le dernier acide, indique $\mu \infty = 354$: c'est certainement à la suite d'une mesure, dont il ne parle pas dans son mémoire.

Les véritables valeurs des mobilités des ions α -cétoniques sont donc entièrement en question. Or il est clair que si l'on adopte pour la mobilité d'un ion une valeur excessive, le coefficient de dissociation calculé d'après elle décroît sans cesse quand la dilution augmente, puisque l'indice d'ionisation tend *apparemment* vers une limite inférieure à 1. De la connaissance des mobilités dépend donc celle de la loi de dissociation elle-même.

Nous avons cherché dans deux cas à élucider ces deux questions étroitement liées.

II. — ÉTUDE DE L'ACIDE PHÉNYLGLYOXYLIQUE

Nous avons effectué sur l'acide phénylglyoxylique les mesures suivantes (précision : 1/100 d' ω en moyenne : dispositif habituel du pont de Wheatstone : cuve de Duthoit à électrodes platinées, de 3 cm. de diamètre, distantes de 5 mm.).

c : capacité ohmique de la cuve :

r : résistance de la cellule en ohms.

κ : conductibilité en ohms réciproques.

$$C (= r \times \kappa) = 0,0688$$

A. — Conductibilité de l'acide libre à 25°.

V	40	200	500	1000
r	9,35	40,7	100	197
$10^4 \cdot \kappa$	73,5	16,9	6,9	3,59
μ	294	338	346	349

B. — Titrage électrolytique sur 90 cc. de la solution N/40 ; titrage à la soude N/5.

V	40	42,2	44,5	44,7	44,8	44,8	45	45	45,1
Vol. de NaOH N/5 (en cc).	0	5	10	10,5	10,8	11	11,1	11,2	11,35
r	9,35	15,15	33,60	37,6	40,8	43	43	43,1	42,1
$10^4 \cdot \kappa$	73,5	45,5	20,5	18,3	16,5	16	16	15,9	16,4
μ	294	192	91	82	74	71,5	72	71,7	74

C. — Conductibilité du sel de sodium.

V	44,5	222	1110
<i>r</i>	43,1	195	880
10 ⁴ . κ	15,9	3,56	0,78 { dont il faut déduire la conduc- tibilité de l'eau = 4×10^{-6} .
ρ	71,7	78,5	83

L'acide qui a servi aux mesures avait été préparé par saponification de l'éther, lui-même obtenu par condensation du benzène + AlCl_3 avec le chlorure d'éthoxalyle : il avait été purifié par cristallisation dans le benzène et fondait à 62°-63°. La soude qui a servi au titrage avait été préparée à partir du sodium, à l'abri de CO_2 .

La solution d'acide avait été obtenue en en dissolvant 0 g. 925 dans 250 cm³ d'eau [titrage (phtaléine) de 20 cm³ à la soude N/5 : 2,5. Calculé à 2,49].

Nous avons réuni sur la figure 9, les courbes de conductibilité qui traduisent les mesures de Bader (courbe I), de Boeseken (courbe II) et les nôtres (courbe III).

Elles diffèrent notablement les unes des autres. La nôtre est voisine de la courbe II, mais admet nettement une asymptote horizontale correspondant à $\mu_\infty = 352$. Nous retrouvons ainsi à très peu près la valeur admise par Bader, mais on voit que sa courbe ne s'en rapproche guère : il est probable qu'il la tenait de la mesure sur le sel de sodium.

Le titrage électrolytique montre une décroissance parfaitement linéaire de la conductibilité, et un minimum très peu étalé en abscisses : c'est la neutralisation d'un acide fort sans trace visible d'hydrolyse. Nous pouvons accepter en toute confiance comme conductibilité moléculaire du sel de sodium, la valeur mesurée au minimum ; on voit que cette valeur croît encore légèrement avec la dilution (la dissociation n'est absolument complète qu'en solution extrêmement

étendue, comme pour les sels de Na des acides forts). Si l'on trace la courbe de conductibilité du phénylglyoxylate de sodium, on voit qu'elle tend vers une asymptote correspondant à $\mu = 83$; d'où, par le calcul indiqué plus haut, une

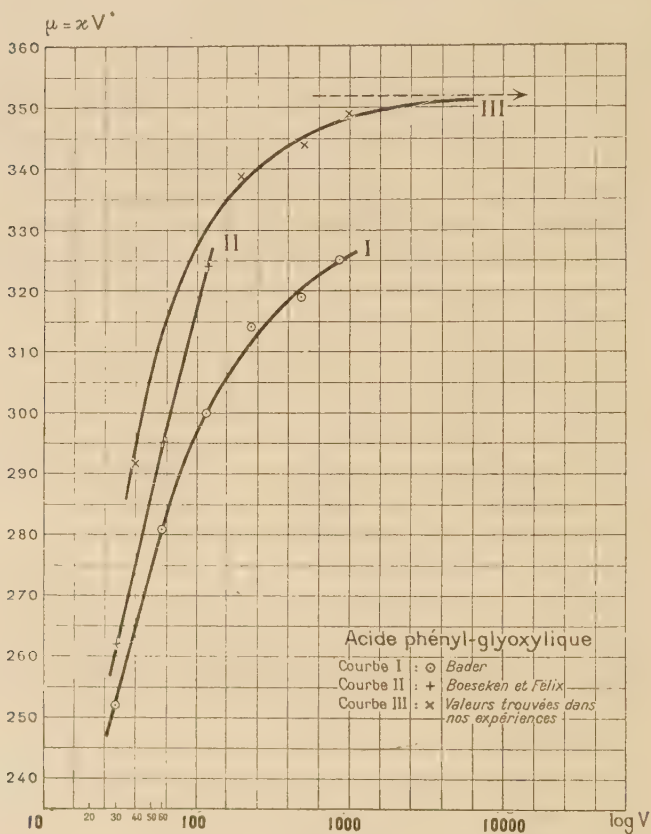


Fig. 9.

conductibilité moléculaire limite pour l'acide libre, de $\mu_{\infty} = 353$.

Nous avons alors recherché, s'il était possible, par une valeur de μ_{∞} convenablement choisie, en présence de notre

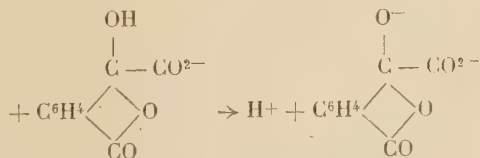
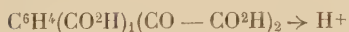
tableau des conductibilités de l'acide, d'obtenir pour $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$ une valeur constante à toute dilution. Le tableau suivant montre que la valeur $\mu_{\infty} = 352$ remplit suffisamment cette condition (seule la première valeur $K = 10,6$ est à retenir car pour les valeurs de α voisines de 1, une erreur minime sur α , entraîne une erreur énorme sur K).

La preuve est donc faite que l'acide phénylglyoxylique possède : 1° une dissociation normale ; 2° une mobilité de 41 seulement pour son ion négatif, alors que la règle d'Ostwald laissait attendre 64.

V	40	200	500	1000
μ	294	338	344	349
α	0,835	0,960	0,978	0,992
$100 \times K$	10,6	11,5	8,7	9,85

III. — ÉTUDE DE L'ACIDE PHTALONIQUE

Le cas de cet acide est théoriquement plus compliqué car il est bi-acide ; en fait, toute difficulté disparaît car l'une des fonctions est très faible, tandis que l'autre est très forte : cette dernière est sans nul doute la fonction voisine du groupe cétonique. Et la faiblesse de la première s'interprète très vraisemblablement en admettant qu'elle correspond en réalité à la dissociation d'un hydroxyle oxy lactonique :



Nous concluons que les ions H libérés par la dissociation

de la fonction forte, font presque totalement rétrograder la dissociation de la fonction faible, de sorte que leurs études peuvent être poursuivies séparément.

Nous avons effectué sur l'acide phtalonique les mesures suivantes :

A. — Conductibilité de l'acide libre à 25°.

V	12,9	64,7	161	324	648
r	5,4	17	35,5	70,5	132,5
10 ⁴ . α	127	40,5	19,3	9,78	5,17
μ	164	260	309	317	337

*B. — Titrage électrolytique : sur 100 cc. de solution
V = 65 : titrage à la soude N/5.*

V	65	70	----->				71	72,5	74	75	--->	75,5	--->	76	--->
Volume NaOH n/5 (en cc.)	0	17,4	7,6	7,7	7,8	9	11	13	14	14,5	15	15,3	15,5	15,6	
r	17	64,5	65,2	64,8	64,5	55,6	44,8	37,4	35	33,6	32,6	31,6	32,1		
μ		75,8	74,8	75,3	75,7	89	113	138	149	156	161,5	166	165		

C. — Conductibilité du sel neutre de sodium.

V	75	165	750	1650
r	31,6	64,5	238	540
10 ⁴ . α	21,8	10,6	2,9	1,27
μ	166	176	217	210

L'acide qui a servi à nos mesures, avait été obtenu par dissolution dans l'eau de l'anhydride phtalonique pur, qui

avait cristallisé dans l'anhydride acétique : la solution avait été soumise à un entraînement à la vapeur pour chasser les traces d'acide acétique qui auraient pu accompagner l'anhydride phtalonique. La solution de base ($V = 12,9$) avait été titrée à la soude et, d'autre part, au permanganate :

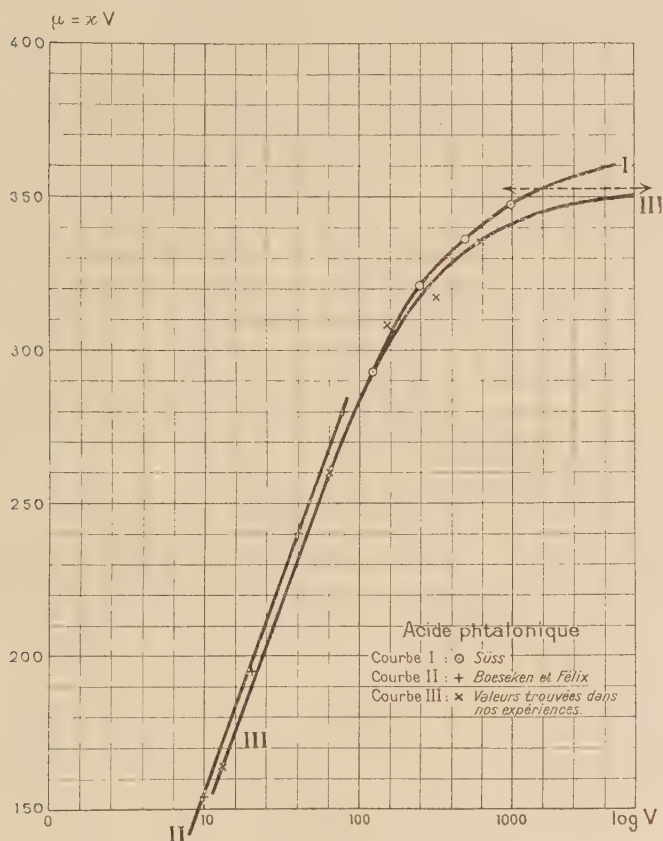


Fig. 10.

Titrage acidimétrique : sur 20 cm^3 : $15,47$ de soude $N/5$ (phtaléine). L'accord est satisfaisant avec le

Titrage oxydant : sur 10 cm^3 : $15,65$ de $\text{MnO}^4\text{K Ox.}/20$.

La figure 10 représente les courbes de conductibilité d'après les tableaux de Süss (courbe I), Boeseken (courbe II) et les nôtres (courbe III).

On voit qu'elles sont sensiblement confondues et que notre courbe admet une asymptote horizontale correspondant à $\mu_{\infty} = 352$ environ; nous reviendrons sur ce point plus loin.

Le titrage électrolytique marque un minimum très net au passage par la neutralisation de la fonction acide forte : l'ascension de la conductibilité se poursuit alors sans arrêt, en ligne droite jusqu'à la neutralisation totale, marquée par un palier sans aucun minimum nouveau. C'est bien la preuve de la grande faiblesse de cette fonction acide; en effet, cette fonction ne se dissocie pratiquement qu'à la suite de l'addition de soude. De ce fait, la conductibilité ne cesse d'augmenter pendant le titrage, et devant ce phénomène, la substitution des rapides ions H^+ par l'ion Na^+ beaucoup plus lent se produit en proportion infime, et ne se traduit par aucun ralentissement, aucune inflexion de la progression linéaire du premier.

Examinons maintenant la valeur des conductibilités moléculaires des deux sels. Le sel acide n'a été malheureusement étudié qu'à une seule dilution : pour laquelle $\mu = 75$. Négligeons la dissociation de la fonction faible, au moment où la première est neutralisée : nous écrivons alors, sans erreur notable : $75 = \mu\bar{A} + \mu.Na^+$, d'où $\mu.\bar{A} = 32$ et pour l'acide libre, $\mu_{\infty} = 345$. Ici encore l'accord est acceptable avec la valeur obtenue en traçant l'asymptote horizontale puisque la conductibilité μ du sel acide aurait très probablement augmenté sous une plus grande dilution.

Quant à l'augmentation considérable de la conductibilité du fait de l'ionisation de la fonction acide faible, il est facile d'en rendre compte : rappelons que l'on admet dans une solution, une résistance de frottement au déplacement d'un ion, proportionnelle à sa vitesse : $R = AV$; s'il possède la

charge e , la vitesse qu'il prend dans le champ H , est telle que $R = He$. Si e est doublé, toutes choses égales d'ailleurs, la mobilité est doublée. Comme cet ion deux fois plus rapide, apporte une charge double, il faut s'attendre à voir quadruplée sa conductibilité moléculaire propre. En réalité, ce calcul est faussé par le changement d'architecture moléculaire dû à l'ionisation, la constante A n'a aucune raison de rester exactement la même pour le nouvel ion. Nous prévoyions pour le phtalonate neutre de sodium, la conductibilité limite $\mu_{\infty} = 4 \times 39 + 2 \times 43 = 242$. Les valeurs observées semblent plus faibles (217) mais l'ordre de grandeur de l'augmentation de conductibilité est conforme à notre raisonnement.

Pour des solutions moins étendues, la conductibilité moléculaire est beaucoup moindre. Comme tous les sels bibasiques de sodium (et contrairement aux sels monobasiques) le phtalonate neutre est loin d'être complètement dissocié en solution, sauf aux extrêmes dilutions.

Tous ces faits, confirment la valeur très faible ($\mu = 39$) de la mobilité de l'acide phtalonique mono-ionisé. Elle ne s'accorde pas avec la règle de calcul d'Ostwald (qui donnerait $\mu = 64$).

Que peut-on dire maintenant de la loi de dissociation de cet acide (il ne s'agit naturellement que de la fonction forte, α -cétonique)? Si, comme précédemment, on cherche une valeur de μ_{∞} , qui fournisse des valeurs constantes pour

$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K$, on parvient au tableau suivant si $\mu_{\infty} = 352$.

V	12,9	64,7	161	324	648
μ calculé	164	260	309	317	337
μ corrigé	165	260	302	323	357
$100 \times K$	3,15	3,22	3,19	3,26	3,28

Dans le tableau précédent figurent deux séries de valeurs de μ ; celles de la ligne supérieure, sont les valeurs mesurées : nous voyons sur la courbe III, figure 2, qu'elles ne se placent pas aisément dans une suite continue et nous avons dû adopter pour la courbe des conductibilités un tracé moyen qui ne s'écarte jamais des points mesurés de plus de l'erreur maxima d'expérience, laquelle aux grandes dilutions, atteint facilement 2/100 car les minima sont moins nets au téléphone.

La deuxième série de valeurs de μ ont été prises sur cette courbe ; on voit que le calcul de K à partir de ces valeurs de μ , et de la valeur $\mu_{\infty} = 352$, donne une quantité très suffisamment constante, égale à 3,2 en moyenne. Elle est très forte, mais nettement moins que celle du coefficient de l'acide phénylglyoxylique, ce qu'il est intéressant de rapporter à la substitution o-carboxylique et la lactonisation.

IV. — Conclusions.

Dans ce qui précède, nous avons cherché à montrer que la prétendue anomalie des acides α -cétoniques n'existait pas : leur coefficient de dissociation dont il est aisé de prouver la constance, se révèle dès lors extrêmement élevé, l'acide phénylglyoxylique ($K = 10$) doit être regardé comme un des acides organiques les plus forts qui existent, du moins parmi ceux qui ne contiennent que les éléments C, H, O. Mais le fait qui est maintenant mis en lumière, est leur mobilité anormalement faible, sa valeur reste la même d'ailleurs, rappelant par là la règle d'Ostwald, pour les deux acides que nous avons étudiés, et dont les compositions élémentaires sont très voisines.

Sans nul doute on touche là à une propriété originale de l'architecture moléculaire des acides α -cétoniques.

CHAPITRE III

ACTION DES RÉACTIFS AZOTÉS SUR L'ACIDE PHTALONIQUE

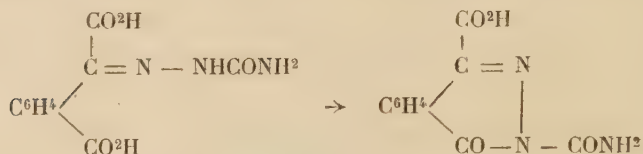
Les réactifs azotés qui servent d'ordinaire à préparer des dérivés caractéristiques des substances cétoniques donnent tous avec l'acide phtalonique une réaction rapide, et ces observations ont conduit dès l'origine à attribuer à cet acide sa formule cétonique classique. Nous avons repris les expériences relatives à la semicarbazide et à l'hydroxylamine. Mais à la suite de nos considérations sur l'hydratation de l'acide on prévoit que ces réactions en milieu *aqueux*, ne peuvent donner aucune certitude sur la structure de l'acide phtalonique solide : elles apportent néanmoins des enseignements utiles sur cette hydratation elle-même.

§ 1. — Action de la semicarbazide.

La semicarbazide réagit sur l'acide phtalonique aussi bien en milieu acide qu'en milieu neutralisé. La substance qui en résulte cristallise en fines et longues aiguilles, insolubles dans presque tous les solvants; l'eau seule en dissout une quantité notable à l'ébullition : ce traitement semble d'ailleurs accompagné d'une altération, peut-être par anhydrisation en acide carbaminophthalazone-carbonique ⁽¹⁾. La semicarbazone de l'acide phtalonique possède deux fonctions

(1) G. PERKIN et CH. KURODA (réf. 3) ont caractérisé la semi-carbazone et le produit de cyclisation, dans le cas de l'acide 2-3 diméthoxy-phtalonique.

acide très-nettes, et il est très naturel de lui donner la formule :



Vers 160°, cette substance semble fondre et subit une décomposition, à la suite de laquelle elle redevient solide, pour ne marquer des signes d'altération que vers 250°. C'est-à-dire qu'on ne peut compter sur son point de fusion pour la caractériser et l'identifier. Néanmoins c'est le seul dérivé, rapide à préparer, qui permette de séparer de petites quantités d'acide phtalonique.

EXPÉRIENCE. — Du chlorhydrate de semicarbazide est dissous dans un peu d'eau, sa solution ajoutée à une solution d'acide phtalonique ; on peut la préparer assez étendue. La proportion des deux réactifs est de 0 g. 8 de chlorhydrate pour 1 g. d'acide : la précipitation de beaux cristaux commence après une demi-heure de contact et se termine sensiblement en 6 heures. Les cristaux essorés sont simplement lavés à l'eau et séchés à l'étuve : ils ne contiennent trace ni de chlore, ni de matières minérales. Leur titrage acidimétrique est tout à fait d'accord avec la formule de la semicarbazone normale.

Poids de matière : 0 g. 2747 ; volume de soude nécessaire N/10 pour atteindre la neutralité : 21 cm³ 65 d'où, en comptant deux fonctions acide, le poids moléculaire de 253 (calculé 251).

Les dosages d'azote sont un peu faibles et la combustion ne finit pas nettement, exemple :

Poids de matière : 0 g. 1386 ; Vol. d'azote = 19^o9 à 20° et 755 mm., d'où N 0/0 = 16,19 ; calculé N 0/0 = 16,73.

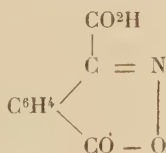
D'après les expériences qui viennent d'être décrites, nous retiendrons la méthode pour une identification de cette espèce : le chlorhydrate de semicarbazide est ajouté en léger excès à une solution du corps à étudier. Les cristaux qui se séparent sont recueillis, lavés et séchés. Un titrage acidimétrique permettra de caractériser la semicarbazone de l'acide phtalonique.

§ 2. — Action de l'hydroxylamine.

L'action de l'hydroxylamine sur l'acide phtalonique est très variable suivant les conditions des expériences et se laisse pénétrer bien plus avant que celle de la semicarbazide.

Mais il nous a été nécessaire, avant de la saisir dans son ensemble, de multiplier les expériences dans les conditions les plus diverses. C'est seulement après avoir décrit les plus suggestives d'entre elles, que nous serons en mesure de donner quelques conclusions sur un sujet complexe, où nous avons dû laisser encore plusieurs points obscurs.

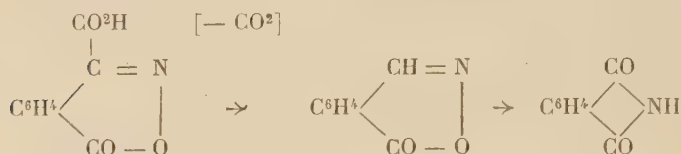
Tout d'abord, nous rappellerons et nous contrôlerons une première étude de la question qui est due à Graebe et Trumpy (réf. 1). Ils exposent que l'hydroxylamine, à température du bain-marie, réagit sur l'acide phtalonique libre en donnant une oxime, f. 168°. Les analyses s'accordent avec la formule d'un acide-oxime cyclisé :



Mais pendant toute la réaction, du gaz carbonique se dégage, et dans ses produits, à côté de l'oxime, ils ont trouvé de la phtalimide. Voici leur interprétation. Après perte spontanée de CO^2 , l'oxime phtalonique deviendrait l'anhydride bien connu de l'oxime phtaladéhydrique, dont on sait la facile transposition en phtalimide. D'ailleurs l'oxime phtalonique se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge intense, mais ne tarde pas à se transformer elle-même « en acide phtalamique ou en phtalimide » avec décoloration de la solution.

Nous avons tout d'abord refait, en la serrant de plus près, l'expérience de Graebe et Trumpy : elle nous a donné une

oxime, en laquelle nous avons reconnu la substance qu'ils décrivent sous ce nom, mais ses propriétés nous ont paru différer sur plus d'un point, de celles qu'ils indiquent. Quant à la réaction qui provoque le dégagement gazeux et qui s'accompagne d'une transposition, nous avons établi d'abord, qu'elle n'affectait pas l'oxime précédente, puis qu'elle n'aboutissait pas à la phtalimide, mais à l'acide phtalique : le schéma qui exprime l'hypothèse de Graebe et Trumphy :



doit donc être abandonné *pour expliquer le dégagement gazeux*.

EXPÉRIENCE. — Nous avons étudié cette réaction dans un appareil composé d'un ballon à réaction fermé d'un bouchon à trois orifices : l'un laisse passage à une arrivée de gaz carbonique sous pression, munie d'un robinet permettant une fermeture très lentement progressive : par le 2^e orifice passe un tube ascendant qui gagne le sommet d'une cloche graduée remplie d'eau et en pression sur une cuve à eau ; enfin par le 3^e trou passe une ampoule à brome, qui sert à introduire la solution d'hydroxylamine, mais à laquelle quand il est utile, on adapte une aspiration par le vide.

Le ballon ayant reçu 20 g. d'acide phtalonique dans 70 cm³ d'eau, on porte le mélange à une température voisine de 100° à l'aide d'un bain-marie. Cette température sera maintenue pendant toute la durée de la réaction : Quand l'équilibre thermique est atteint, on purge le ballon avec un courant de CO².

Puis on ouvre la communication avec la cloche graduée, et l'on rétablit le niveau de l'eau à son sommet en aspirant par le tube à brome. Ce point atteint on ferme l'ampoule, on la remplit supérieurement avec une solution de 7 g. 1 de chlorhydrate d'hydroxylamine libérée par 7 g. 1 de carbonate de potassé, dans 40 cm³ d'eau. Et on la laisse tomber dans l'acide phtalonique. Un important dégagement gazeux intervient, rapidement

décroissant d'ailleurs, et qui dure environ en tout 1 heure et demie ; on recueille 2 l. de gaz à 20° ; agité avec la potasse, il s'absorbe presque totalement : c'est donc du gaz carbonique. En tenant compte des diverses causes d'erreur et ramenant le volume à 0° et 760 mm., on trouve 1 l. 72 ; ce chiffre, évalué en volume moléculaire et rapporté au poids d'acide phtalonique engagé, également évalué en molécules-grammes, indique, que la réaction qui a donné naissance au dégagement gazeux a affecté les 75/100 de l'acide phtalonique.

La solution est épuisée à l'éther, et l'éther évaporé abandonne 3 g. 4 de produit, que nous étudierons plus loin.

Les eaux-mères de l'épuisement, cristallisent en abondance : après avoir recueilli les cristaux, on concentre un peu le liquide, d'où une nouvelle cristallisation, tout à fait analogue à la première, en tout 14 g. de ce solide. C'est un sel minéral : mais c'est aussi un acide fort : il a été aussitôt caractérisé comme étant *le sel acide de K de l'acide phtalique* : reconnu à son anhydri-sation par l'anhydride acétique. L'acide qu'on en sépare brut par acidification, donne au titrage le résultat suivant :

Poids de matière : 0 g. 1518 ; soude N/10 : 18 cm³ 1 (phénol-phtaléine ; d'où $M : 84 \times n$; n étant au moins égal à 2 : on voit que le résultat concorde avec le poids calculé pour l'acide phtalique (166), ce qui prouve l'homogénéité du phtalate recueilli dans les cristallisations précédentes.

Après sa séparation, les eaux sont alcalinisées par une lessive de soude, et dégagent en abondance de l'*ammoniaque* qui est donc très certainement fixée auparavant sous forme de *chlorhydrate*.

Acide oxime cyclisé.

Revenons au résidu d'évaporation de l'éther d'épuisement, il se compose d'un solide cristallin, jaunâtre, excessivement soluble dans tous les solvants oxygénés, mais insoluble dans les carbures : on peut le faire recristalliser dans l'acide acétique où il est très stable même à l'ébullition. On en obtient de beaux cristaux par évaporation de sa solution alcoolique. Ce sont de fines aiguilles, qui ne paraissent avoir aucun point de fusion net ; la chaleur les décompose et cette décomposition devient instantanée sur le bloc à 220° : elle ne

s'accompagne d'aucune sublimation ni d'anhydride phtalique, ni de phtalimide.

La combustion de cette substance concorde exactement avec la formule donnée par Graebe et Trumpy :

Poids de matière : 0 g. 1722 ; P. CO_2 ; 0,3565 ; C o/o = 56,43.
Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^5\text{O}^4\text{N}$: M = 191 ; C o/o = 56,55.

Cette oxime est stable en milieu acide organique. Ce n'est pas elle qui se transpose avec dégagement gazeux, dans les réactions de l'hydroxylamine sur l'acide phtalonique en milieu acide. D'ailleurs si elle se transposait, elle ne fournirait que de la phtalimide, qui est stable elle aussi en milieu acide organique.

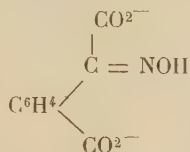
Si l'on cherche à titrer ⁽¹⁾ l'oxime phtalonique, on voit immédiatement que pour retrouver des chiffres concordant avec le poids moléculaire théorique, il faut admettre que l'oxime est diacide. Cependant, au cours de la neutralisation alcaline, la solution d'oxime se colore : l'oxime est soluble en rouge orangé dans les solutions de bicarbonate de soude ; et par évaporation, on obtient de belles paillettes rouge-cerise, c'est le sel de sodium de l'oxime ; or ce sel est instable ; séparé à l'état solide, puis abandonné à l'air, il s'altère en quelques heures, sa couleur fonce et passe au vert sombre puis au noir.

Ses solutions sont instables aussi, pour peu qu'elles deviennent alcalines elles se décolorent, et le produit de la décomposition est un acide très soluble dans l'eau, qui ne peut être que l'acide phtalamique. Mais on n'observe pas trace de phtalimide. Ces faits reçoivent une interprétation toute naturelle : l'oxime phtalonique, cyclisée tant que le milieu reste acide, s'hydrate aussitôt que la neutralisation permet l'ioni-

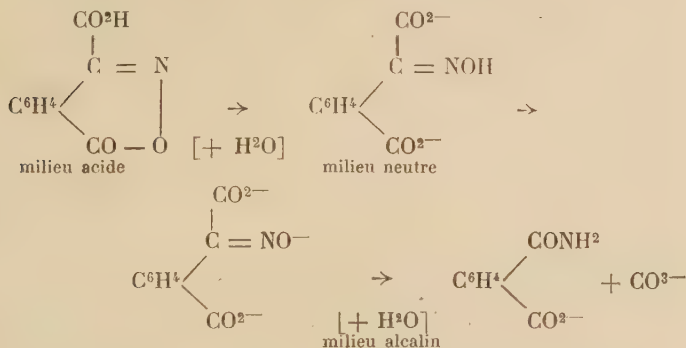
(¹) Poids de matière ; 0 g. 1478 ; 20 cm³ NaOH H/10 et retour HCl : 4,3 ; M = $94,5 \times 2 = 189$, virage de 4,2 à 4,4.

Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^5\text{O}^4\text{N}$: M = 191.

sation des carboxyles et une deuxième fonction acide naît de ce fait; l'ion rouge qui apparaît alors a pour formule :



et c'est lui qui se transpose en milieu alcalin c'est-à-dire quand la fonction oxime s'ionise à son tour, ce qui fait perdre tout équilibre à l'édifice moléculaire. En résumé l'oxime phtalonique passe par les stades suivants :



Et l'on remarque dans cette suite de transformations de la substance initiale qu'une stabilité de plus en plus menacée accompagne une ionisation de plus en plus accentuée et une hydratation croissante, trois phénomènes dont la liaison apparaît nettement et qui dépendent de la composition du milieu par rapport aux ions de l'eau (c'est-à-dire de son exposant d'hydrogène).

Nous décrirons à la suite de l'expérience de Graebe et Trumpy, un essai qui nous montrera bien la variation des phénomènes suivant le milieu, à 100°.

Réaction en milieu acétique à chaud : 5 g. d'acide phtalonique, 3 g. 6 de chlorhydrate d'hydroxylamine, et 4 g. 5 d'acétate de soude sont chauffés à l'ébullition dans 20 cm³ d'acide acétique

à 50 o/o. Un dégagement gazeux se produit progressivement : après une heure d'ébullition à reflux le mélange est abandonné au repos jusqu'au jour suivant : la masse s'est alors prise en un brouet cristallin : Les cristaux essorés (2 g. 5) sont repris au bicarbonate de soude qui refuse une fraction neutre.

La solution, très colorée en rouge, acidifiée, abandonne de l'acide-oxime de Graebe et Trumpy. Quant au corps neutre, il n'a aucun point de fusion, mais vers 250° se sublime en longs prismes parallélépipèdes rectangles, qui eux-mêmes redonnent le même phénomène à la même température. Il est soluble à chaud dans l'acide acétique, d'où il est commode de le faire recristalliser : on l'obtient alors en fines aiguilles, qui ont donné aux analyses les chiffres suivants :

Azote : P. matière	V	H.	t°	N o/o	Combustion P. : matière = 0,1504	
0,2036	21	761 mm.	12° 5	12,15	P.CO ² = 0,3283	C o/o = 59,55
0,1504	15,90	763 mm.	13°	12,45	P.H ² O = 0,0535	H o/o = 3,98

Nous n'avons pas pu pousser plus loin l'étude de cette substance en raison de la très petite quantité dont nous disposions : il est certain qu'elle correspond à la fixation d'une 2^e molécule d'hydroxylamine sur l'acide phtalonique mais sans doute avec perte de CO² (le dégagement observé pendant la réaction permet de le penser) et peut-être polymérisation, qui seule expliquerait le pourcentage d'azote observé, incompatible avec une formule monomère : la formule qui s'accorde le mieux avec les analyses est : C²²H¹⁴ ou ¹⁶O⁷N⁴.

Hydrate d'oxime.

Si l'on doit renoncer à l'interprétation donnée par Graebe et Trumpy, pour la réaction à chaud, on est obligé d'attribuer le dégagement gazeux à une réaction voisine mais distincte de celle qui produit l'oxime ; il était donc indispensable de chercher à saisir des produits intermédiaires entre l'acide phtalonique et l'acide phtalique. Nous avons donc

opéré complètement à froid, reproduisant ainsi une expérience des auteurs précédents dans laquelle ils signalent un dégagement gazeux incessant, et « un mélange d'oxime et de phthalimide ». Nous avons observé le même dégagement, mais nous n'avons pas trouvé trace de l'oxime, ni de la phthalimide annoncées ; mais bien de l'acide phthalique, et de l'acide phthalamique, ainsi qu'une substance très instable n'ayant pas encore perdu son carboxyle, et qui est assurément le produit intermédiaire cherché.

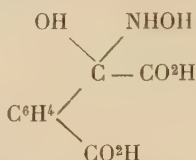
EXPÉRIENCE. — Deux solutions, refroidies à 0°, sont mélangées avec précaution, l'une contient 5 g. d'acide phthalonique : l'autre 3 g. 6 de chorhydrate d'hydroxylamine neutralisé par 3 g. 2 de carbonate de soude. Aussitôt fait, le mélange dégage du gaz carbonique. Il est abandonné dans la glace pendant 36 heures : aucun solide ne se dépose. La solution est épuisée à l'éther : après évaporation de la couche éthérée, il reste 1 g. d'un solide blanc, qui, aux environs de 100°, se décompose brusquement avec dégagement gazeux. Nous ne l'avons pas étudié davantage, y reconnaissant le corps analogue trouvé dans les expériences suivantes (voir p. 88). La solution épuisée est laissée évaporée très lentement à froid dans le vide : quand son volume n'est plus que de 15 cm³, les cristaux déposés sont essorés (2 g. 3) ce sont de petites aiguilles, mêlées à de grosses tablettes : ces dernières ont l'aspect de l'acide phthalique, et se transforment en anhydride par la chaleur. Les autres paraissent de l'acide phthalamique....

Mais on ne reconnaît pas trace de l'oxime, facile à déceler par la coloration rouge que prennent ses cristaux au contact d'une solution de bicarbonate de soude. Mais l'expérience précédente ne permet encore d'avoir le produit intermédiaire qu'avec un très mauvais rendement et dans un état où sa purification est malaisée.

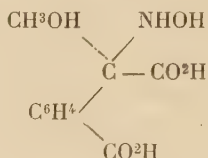
Au contraire, en laissant la réaction se poursuivre dans un milieu neutralisé au carbonate de soude, nous avons obtenu des résultats bien plus nets qui semblent être les mêmes, en milieu acide acétique à froid.

Voici maintenant les conclusions de notre étude : l'hydroxylamine s'unit à froid à l'acide phthalonique neutralisé

dans une réaction lente, pour donner un composé d'addition à structure homophthalique



et que nous appellerons l'hydrate d'oxime. A vrai dire, nous n'avons jamais pu isoler ce produit dans un état de pureté permettant des analyses : — nous avons cru le rencontrer dans un cas sous forme d'un solide instable, se transposant aisément avec perte du carboxyle, en dérivés de la série phthalique ; mais surtout nous avons préparé un corps bien défini qui résulte de son union avec l'acide acétique : nous l'appellerons l'acétate d'oxime, et sa formule est :



Ce composé est lui-même très instable : il se décompose aux environs de 100° en phthalimide, eau, acide acétique, anhydride carbonique.

Nous l'avons aussi préparé directement en mélangeant l'hydroxylamine et l'acide phthalonique, cette fois en solution acétique : dans ces conditions, on n'observe qu'un très faible et très lent dégagement gazeux sans doute parce que l'acide acétique stabilise l'hydrate d'oxime, par formation d'acétate. Nous considérons l'existence de l'hydrate d'oxime réellement établie, comme le premier stade de la réaction à froid, quel que soit le milieu. C'est aux dépens de cet intermédiaire peu stable que des réactions de transposition vont donner naissance à des dérivés de la série phthalique. Ces réactions secondaires sont très sensibles déjà à 0° dans les expériences qui nous ont conduit à la connaissance de

l'hydrate d'oxime et que nous allons décrire maintenant, réservant plus loin à des essais spéciaux, le soin de nous renseigner avec précision sur les réactions secondaires elles-mêmes.

EXPÉRIENCES :

5 g. d'acide phthalonique sont dissous dans 15 cm³ d'eau, et exactement neutralisés avec du carbonate de soude (avec une trace en excès), en tiédissant au bain-marie. D'autre part, 3 g. 6 de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 10 cm³ d'eau sont neutralisés également à chaud par 2 g. 7 de CO³Na². Après avoir vérifié que les deux solutions sont faiblement alcalines, on les laisse refroidir complètement dans la glace, puis on verse lentement la solution phthalonique dans celle d'hydroxylamine : le mélange s'effectue sans aucun dégagement gazeux ; il est alors abandonné pendant 18 heures dans la glace, puis acidifié à l'acide chlorhydrique (l'acide employé était de l'acide concentré coupé de son poids d'eau). Toutes ces opérations sont conduites en évitant, autant qu'il est possible, l'agitation de la masse réactionnelle, sinon on observe fréquemment des dégagements de gaz carbonique

La liqueur acide finale est épuisée à l'éther à plusieurs reprises, car on s'abstient d'une agitation trop énergique. Puis cette solution éthérée desséchée par du sulfate de soude, est soumise à une évaporation dans le vide, à une température aussi basse que possible. On obtient aussi 5 g. 5 d'un liquide très visqueux, généralement un peu coloré. Ce résidu est repris avec un peu d'acide acétique très progressivement ajouté ; après quelques instants de trituration, la pâte se prend en un brouet cristallin : on ajoute de l'acide acétique jusqu'à ce que le précipité ait une consistance bien sableuse : un excès trop important d'acide acétique diminuerait le rendement en redissolvant le produit. Les cristaux sont alors essorés, lavés à plusieurs reprises avec de petites portions d'acide acétique cristallisable, puis au benzène anhydre et séchés à l'air ; gain = 2 g. 2.

Quand au liquide-mère, abandonné à lui-même pendant plusieurs jours, il ne laisse déposer qu'une très petite quantité de cristaux d'aspect beaucoup moins propre. Il est ensuite, après essorage, soumis à une évaporation soigneuse au bain-marie dans le vide.

Un essai qualitatif de recherche d'azote, effectué sur une prise d'environ 0 g. 2 de résidu brut ne donne qu'un précipité imperceptible de bleu de Prusse ; l'azote n'existe donc qu'à l'état de traces. La résine peu à peu cristallise, avec l'apparence que pré-

sentent les masses phtaloniques, mais les cristaux obtenus (éther acétique et benzène) fondent toujours avec un aspect pâteux, à partir de 120° . Il est impossible de caractériser plus nettement l'acide phtalonique, néanmoins sa présence dans le produit résineux ne fait pas de doute pour nous.

En résumé, la grande majorité des produits de la réaction est passée dans l'éther d'épuisement : les cristaux séparés à l'acide acétique contiennent la totalité de l'azote fixé ; le reste étant de l'acide phtalonique. On voit que dans les conditions où nous nous sommes placés, la réaction de l'hydroxylamine sur l'acide phtalonique est limitée à moins de 50 o/o des substances mises en présence.

Dans un autre essai, nous avons réduit à 6 heures la durée du contact : la colle qui est restée après évaporation de l'éther, a été additionnée d'acide acétique : aucune précipitation cristalline n'est apparue. Mais après repos du mélange, se sont déposés en abondance de beaux cristaux d'acide phtalonique f. 144° .

Si l'on prolonge, au contraire, le contact, on voit diminuer considérablement la quantité de produits solubles dans l'éther ; ainsi, après 36 heures de réaction entre les masses indiquées précédemment, il n'y en a plus que 3 g. cependant que les eaux-mères de l'épuisement à l'éther, laissent déposer en abondance l'acide phtalique.

La prolongation du contact a donc permis de l'importance à la réaction secondaire de transposition.

Quant au produit d'évaporation de l'éther, il arrive, sans qu'on puisse avoir de règle à cet égard, qu'on l'obtienne après cette durée de contact, débarrassé de toute colle, mais bien cristallisé en fines aiguilles.

Si l'on reprend ces cristaux par l'acide acétique, on obtient comme précédemment un brouet cristallin d'acétate d'oxime. Mais si avant tout traitement à l'acide acétique on les dissout dans l'éther acétique, et si l'on additionne la solution de chloroforme, on obtient une cristallisation. Mais elle ne fournit pas un produit plus pur que les cristaux bruts, et aucune des recristallisations successives ne nous ont permis d'isoler là un corps vraiment défini permettant des analyses. Ses premiers cristaux sont instables à chaud et vers 120° se décomposent brusquement en donnant un dégagement gazeux. Nous les avons rencontrés dans plusieurs réactions, et nous pensons qu'on peut y voir l'hydrate d'oxime phtalonique, dont l'existence nous est révélée par l'acétate d'oxime dont nous allons décrire l'étude.

Acétate d'oxime.

Les cristaux blancs, séparés dans les réactions précédentes, par traitement des résidus d'épuisements étherés, sont excessivement solubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone, notablement moins dans l'acétate d'éthyle et l'acide acétique, et pas du tout dans les carbures et le chloroforme. Nous avons, après des essais variés, reconnu le seul moyen commode de purification : on dissout la substance à froid, dans 10 fois son poids d'éther acétique, quantité juste nécessaire pour obtenir la dissolution complète. Puis, à froid toujours, on ajoute au liquide une fois et demie son volume de chloroforme bien sec : on filtre le mélange et on l'abandonne à 0° pendant quelque temps : de beaux cristaux se séparent; ils ont leurs angles abattus par des courbes qui leur donnent un aspect de fer de lance, et sont groupés en étoile. Après quelque temps de cristallisation la première fraction est séparée par décantation; une deuxième fraction cristallise ensuite des eaux-mères

Recueillis et simplement exposés à l'air puis laissés dans l'exsiccateur sulfurique, à la pression ordinaire, ces cristaux ont donné aux analyses les chiffres suivants :

Azote : P. matière : 0 g. 8071 ; V. = 8 cm³ 7 à 17°, 740 mm. d'où : N o/o = 4,71. Calculé pour C¹¹H¹³O⁸ N o/o = 4,88.

Combustion : P. matière : 0,1450; P. CO² : 0,2466; C o/o = 46,40. Calculé C o/o = 46,0.

Ces chiffres correspondent assez exactement à un produit de composition : [C⁹H⁶O⁵ + CH³CO²H + NH²OH].

Mais si ces cristaux sont laissés une nuit dans le vide sulfurique, les résultats analytiques deviennent :

	Matière	P. CO ²	C o/o	P. H ² O	Ho/o
Combustion {	1 ^{re} fraction . .	0,1612	0,2895	49,00	0,0660
	2 ^e fraction . .	0,1428	0,2565	49,01	0,0564
Azote 1 ^{re} fraction : P. matière : 0,3466 :					
V = 15,35; N o/o = 5,13					
ce qui correspond cette fois à la composition :					
(C ⁹ H ⁶ O ⁵ + CH ³ CO ² H + NH ² OH - H ² O)					
= C ¹¹ H ¹¹ O ⁷ N : calculé : N o/o = 5,2 . . .					
			49,1		4,1

Un peu de ces cristaux sont placés (og. 337) dans un petit tube et soumis à un vide de 1 mm. pendant une demi-heure à froid ; aucune perte de poids appréciable n'est observée. Puis le même échantillon demeure sous 2 mm. de pression pendant une heure, à 50°, aucune variation ne se produit non plus : nous avons donc bien atteint avec le corps soumis aux analyses, le maximum de dessiccation, et la concordance des analyses relatives aux deux fractions, nous permet, à défaut du point de fusion, la certitude d'être en présence d'un corps défini.

La composition de ce produit est révélée par les expériences suivantes : chauffé à température modérée, il ne tarde pas à se décomposer en donnant du gaz carbonique, de l'eau, de l'acide acétique et un résidu qui, repri par un peu d'eau, se résout en cristaux de phthalimide, facilement reconnue, à sa sublimation caractéristique, sa neutralité au bicarbonate de soude, et sa solubilité dans la potasse, enfin son point de fusion, qui n'est pas abaissé dans le mélange avec de la phthalimide pure.

Les circonstances de cette décomposition sont intéressantes à observer : elle est brusque, très exothermique, et s'emballé naturellement dès qu'elle est amorcée ; elle rappelle de tous points celle de l'anhydro-oxime phthalaldéhydrique : elle se produit instantanément quand on projette l'acétate d'oxime phthalonique sur un bain de mercure à partir de 120° (ce qui est justement la température observée par la transposition de l'oxime phthalaldéhydrique, et aussi pour celle des cristaux que nous avons signalés, plus haut comme étant sans doute l'hydrate d'oxime phthalonique). Mais la transposition s'amorce déjà après un certain temps de séjour à une température inférieure ; la substance est peu à peu amenée à un état de grande instabilité, où le moindre choc suffit à dégrader son architecture : ainsi, après une heure passée à 80°, un échantillon est parti en transposition, simplement parce que son récipient avait été effleuré du doigt. Il n'est d'ailleurs pas possible d'imaginer une déshydratation préalable due à la longue exposition à 80°, car, sur un autre échantillon, ramené ensuite à température ordinaire sans accident, nous avons obtenu des résultats d'analyses excellents.

Au contraire, un échantillon placé dans un tube au bain d'huile, à l'abri de tout ébranlement, ne s'est décomposé que quand la température extérieure s'est progressivement élevée à 160°.

Pour nous fixer sur la structure de ce produit, nous avons eu recours aux données suivantes :

Il réduit à froid la liqueur de Fehling en jaune clair : c'est donc une hydroxylamine substituée ; il contient le reste — NHOH.

Titrage acidimétrique.

P. de matière : 0,1374 ; indicateur : phtaléine.

Pour avoir le virage alcalin, il faut ajouter 15 cm³ 05 de soude N/10.

On ajoute un excès de soude, jusqu'à 20 cm³, on maintient ensuite la solution au bain-marie bouillant pendant quelques minutes. Puis on titre en retour l'excès d'alcali au HCl N/10 ; il faut 5 cm³ 1, ce qui correspond au point de soude 14,9 utilisée. Par conséquent : 1° on voit qu'il faut prendre $n = 3$ pour obtenir le P. M. révélé par le dosage d'azote ; ici, P. M. = $n \times 91$: P. M. calculé = 269 ; 2° l'hydrolyse du complexe acétique a été complète et immédiate dès le virage direct : il est ainsi démontré que l'acide acétique rencontré dans les produits de la décomposition par la chaleur, provenait d'un reste acétoxy CH³CO²—.

Au point où nous en sommes arrivés, nous voyons qu'à froid un hydrate d'oxime phtalonique, constitué selon le type homophthalique se forme d'abord, puis aussitôt subit une décomposition où il perd CO², et se transpose avec formation de dérivés de l'acide phtalique.

Nous étahlirons alors sur lui un résultat important :

Si l'on déshydrate l'hydrate d'oxime par l'anhydride acétique, on obtient l'acide nitrile-phtalique.

EXPÉRIENCES : *Action de l'anhydride acétique sur l'hydrate d'oxime* (se reporter aux expériences p. 87).

3 g. du liquide visqueux qui provient des épuisements à l'éther, est additionné de 1 g. 5 d'anhydride acétique : une réaction se produit peu à peu à froid, avec dégagement de bulles gazeuses et précipitation de cristaux, si bien que le mélange se prend en masse ; le solide est séparé, redissous dans du bicarbonate de soude qu'il décompose vivement ; la solution, agitée avec un peu de noir animal, et décolorée, est acidifiée avec précautions. L'analyse a été faite sur ce produit séché longtemps dans le vide sulfurique, afin d'éviter tout traitement de purification qui pourrait changer sa constitution.

Titration acidimétrique : c'est un acide faible ; le virage de la phtaléine n'est pas parfaitement franc.

P. matière : 0 g. 1121; NaOH N/10 : 7 cm³ 6; d'où : $M = 149$.
 Calculé : $C^8H^5O^2N$: $M = 147$.

Cette substance est donc un isomère de la phthalimide; d'ailleurs, elle subit à la chaleur une fusion avec altération qui apparaît après quelques instants de séjour à partir de 195°, mais qui devient instantanée à partir de 210°-220°, et le produit de l'altération n'est autre que la phthalimide.

L'acide se sépare, dans le mélange réactionnel qui lui donne naissance, sous forme de petites aiguilles qui se disposent comme des petits cristaux de neige en assemblages de symétrie hexagonale. Il est soluble dans l'anhydride acétique chaud, mais, même après quelques temps d'ébullition de la solution, c'est bien lui-même qui en cristallise, sous forme de tablettes formées d'assises hexagonales concentriques; nous retrouvons cet aspect spécial, mais ce dernier essai démontre en particulier que l'azote n'est engagé dans aucun radical susceptible d'être acétylé. A tous ces caractères, nous reconnaissons à coup sûr l'acide nitrile phthalique, seul manque ici le point de fusion 185°, attribué d'ordinaire à cet acide. Néanmoins, comme cette fusion s'accompagne d'une transposition bien connue en phthalimide, nous avons toute raison de croire qu'il n'a pas grande valeur caractéristique.

Voyons maintenant comment il est possible de se faire une idée des réactions secondaires, où, dans le milieu de sa formation se transpose l'hydrate d'oxime.

En premier lieu, on remarque que, en milieu très faiblement alcalin comme celui des préparations précédentes, elles sont très sensibles à la température; en effet, si l'on abandonne deux heures seulement, à 20°, un mélange de 4 g. d'acide phthalonique, 2 g. 9 de HCl.NH²OH et 4 g. 2 de CO³Na², on sépare d'abord quelques cristaux d'un sel-acide qui a tout l'aspect de celui de l'acide phthalique; puis après acidification de la solution, un peu d'acide peu soluble dans l'eau, ne s'altérant pas à la chaleur avant 190°, se transposant en phthalimide auparavant, et qui par ressemblance avec le corps que nous rencontrerons plus loin, nous a semblé clairement être de l'acide-nitrile phthalique. Cherchons quelle peut en être l'origine. Après sa séparation, la solution est épuisée à

l'éther. Après élimination de celui-ci, il reste un liquide très instable : il suffit de frotter une paroi du tube qui le contient avec un agitateur, ou de chauffer légèrement un point du récipient, pour provoquer un dégagement gazeux. Si on le maintient quelques instants à la température du bain-marie, le dégagement se poursuit jusqu'à ce que la masse visqueuse se soit complètement transformée en un aggrégat de cristaux. Ceux-ci sont redissous dans l'eau bouillante ; par refroidissement se sépare un peu d'une substance tout à fait identique à l'acide nitrile phtalique précédent : évaporées à sec, les eaux-mères laissent un résidu cristallin jaunâtre.

D'abord, on ne retrouve plus d'acide phtalonique : il suffit de comparer ce résultat avec ce que nous avons observé dans la même réaction, mais à 0°, pour comprendre que les réactions d'altération de l'hydrate d'oxime se sont accélérées beaucoup. Quant au résidu précédent, il résulte d'une transposition avec perte de CO². Il appartient donc à la série phtalaldéhydrique. Mais il est lui-même encore instable : il suffit de le chauffer à 120° pour qu'il s'altère, en fondant, et de la masse visqueuse qui en résulte, cristallisent, par refroidissement des tablettes hexagonales, d'un acide insoluble dans l'eau, et dont le comportement à la chaleur est exactement celui de l'acide nitrile phtalique.

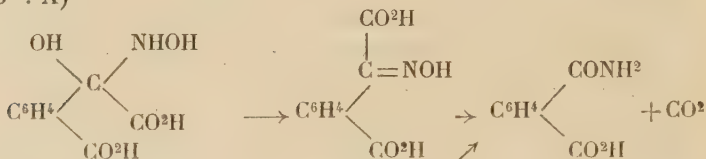
Nous pensons donc avoir rencontré ici l'oxime phtalaldéhydrique et la transposition invoquée par Graebe et Trumpy.

Rapprochant ce résultat de ce que nous avons vu, à *froid* (0°), nous reconnaitrons que dans ce dernier cas, l'hydrate d'oxime se transpose plus lentement, mais aussi, différemment, en donnant, l'acide phtalamique, puis l'acide phtalique, c'est-à-dire, *avec un degré de déshydratation de moins* que lorsque la transposition est plus rapide, ou plus violente.

Et avec la réserve que dans des réactions aussi complexes, il est très difficile d'isoler et de séparer nettement tous les

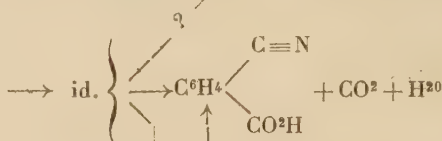
composés qui se forment, donc d'être sûr de leur complète énumération, il nous paraît que l'ensemble de ces phénomènes s'explique alors aisément :

à 0° : A)



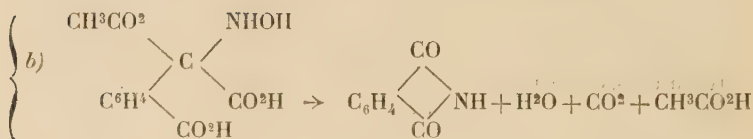
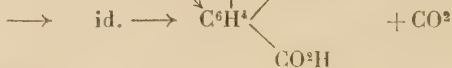
à 20° : B)

id.



à 100° :

C) a) id.

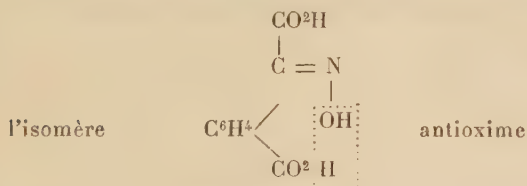


Malgré les points d'interrogation qui demeurent, une chose nous paraît en tout cas certaine : c'est que la réaction de transposition, comporte une déshydratation d'autant plus importante, que les phénomènes sont plus rapides.

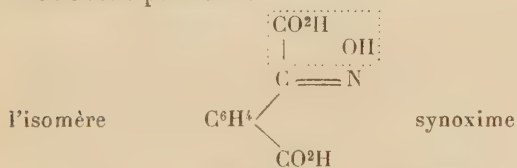
Il semble que, dans le regroupement des radicaux, après le départ de CO^2 , les éléments de l'eau aient d'autant plus de tendance à s'éliminer, que ce départ aura été plus soudain ; nous dirons que les actions moléculaires paraissent suivant leur intensité, provoquer un même départ de carboxyle, mais conduire le noyau restant à un niveau d'activation variable d'où dépend son évolution ultérieure, c'est-à-dire la proportion des quantités qui suivront le schéma (A) ou (B).

Les Schémas (B) et (C) font intervenir une oxime intermédiaire très instable, hypothétique, mais dont l'introduction est indispensable, car le départ d'une molécule d'eau, de l'hydrate d'oxime, qui permet la production de l'acide phtalamique doit se faire *avant* la transposition. Cette réaction se fait dans tous les milieux à froid : cette oxime est donc distincte de celle-ci qui cyclisée a été décrite plus haut, on ne rencontre pas cette dernière à froid ; elle semble bien le privilège des réactions *commencées à chaud*.

Et l'on est conduit tout naturellement à considérer ces deux oximes comme deux stéréo-isomères :



doit se cycliser aisément, c'est bien le cas de l'oxime que nous avons pu isoler.



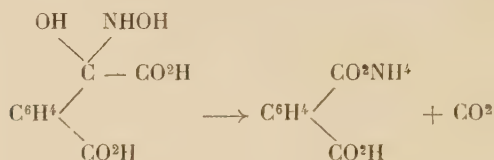
serait l'oxime hypothétique introduite plus haut, et l'on voit qu'elle n'a le choix pour se décomposer, après le départ de son carboxyle instable, qu'entre une transposition ou une déshydratation plus poussée, donnant de l'acide nitrile phtalique, selon le schéma (B).

Voilà ce qu'il est possible de conclure des réactions commencées à froid. La réaction brutale qui met en présence à 100°, l'hydroxylamine et l'acide phtalonique, paraît suivre un mécanisme tout différent.

D'abord l'oxime cyclisée (antioxime) apparaît : puis, pour expliquer le dégagement gazeux, il est difficile d'admettre la

réaction (B) : car, dans ces conditions réactionnelles qui provoquent une transposition si soudaine, il devrait se former de l'acide nitrile phthalique, peu soluble dans l'eau, en quantité suffisante pour être décelée.

Mais la formation même d'acide phthalamique est très incertaine, son hydrolyse aussi complète et immédiate en acide phthalique à 100° est peu vraisemblable : en tout cas, rien ne vient démontrer qu'il s'en produit et nous attribuons le vif dégagement gazeux et la naissance de l'acide phthalique, à une réaction du type suivant qui s'analyse, en somme, simplement en une oxydation de l'acide phthalonique par l'hydroxylamine (comme l'aurait fait un permanganate).



C'est pourquoi nous ne croyons pas possible d'admettre que les molécules d'hydroxylamine et d'acide phthalonique s'abordent de la même manière à chaud qu'à froid.

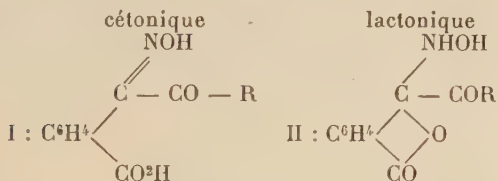
L'hydrate d'oxime, dont nous admettons encore la formation, mais à titre alors tout à fait transitoire, évolue d'une manière tout autre. Comme on ne peut invoquer avec utilité une isomérisie quelconque pour ce composé homophthalique, on est réduit à admettre qu'il se forme dans des états d'activation différents à froid et à chaud. A vrai dire, la recherche de formules pour des termes intermédiaires perd ici son intérêt, la raison des phénomènes étant à chercher dans le mouvement des atomes ce qui fait intervenir d'une manière que nous ne savons pas prévoir, les conditions extérieures et la durée de leur action.

Voici maintenant les conclusions que nous en tirerons pour la suite de nos expériences.

Nous avons rencontré une transposition qui affecte, certainement dans le cas de l'antioxime ionisée et, probablement

dans d'autres cas [réaction (B)] une oxime possédant vraiment une double liaison $C=N$. La transposition est de la nature des transpositions de Beckmann, et caractéristique, en général, de la fonction cétoxime. Mais nous retenons aussi les cas où une transposition toute voisine, a donné les mêmes résultats finaux, en affectant au contraire un dérivé hydroxylaminé, à structure homophthalique.

Pour le produit d'addition, avec élimination d'eau, d'un dérivé de la série phthalomique avec l'hydroxylamine, on peut imaginer deux types de formules :

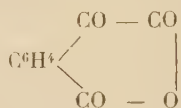


Ces deux genres de composés, peuvent donner en milieu aqueux, un même hydrate à configuration homophthalique, qui peut subir une transposition comme celle que nous avons décrite : il faudra se garder de la décrire comme une transposition de Beckmann caractéristique de la formule cétonique. D'où cette règle que nous aurons l'occasion d'appliquer dans la suite, de ne trancher pour une oxime entre les formules (I) et (II) que d'après l'acidité du carboxyle lié au noyau, à moins que cette oxime ne soit déjà cyclisée, ce qui n'est possible que dans le cas de la formule (I).

CHAPITRE IV

ACTION DES AGENTS DÉSHYDRATANTS SUR L'ACIDE PHTALONIQUE

Puisque l'acide phtalonique, pris avec sa formule cétonique est un diacide, il est naturel de chercher à en préparer un anhydride (dont la formule renferme la chaîne fermée de l'anhydride glutarique) :



Dans ce but on s'adresse aux agents déshydratants usuels en pareil cas : anhydride acétique, chlorure d'acétyle, chlorure de thionyle ⁽¹⁾ (la chaleur provoque aussi l'anhydrisation de l'acide phtalonique à 150°, mais elle est inutilisable, par suite d'une réaction simultanée de décomposition avec départ de CO² ⁽¹⁾).

Or, comme il est facile de le reconnaître dès le premier abord, les réactions que produisent ces agents ne sont pas simples. Et leur grand intérêt est justement qu'elles permettent d'isoler, à côté de l'anhydride prévu, des corps pour lesquels on est conduit à proposer des formules que nous avons appelées lactoniques (voir ch. I, § 2).

Mais une fois établies la constitution et les propriétés de ces substances nouvelles, et avant de prétendre les utiliser à la connaissance de la molécule phtalonique, il est évident

⁽¹⁾ Les produits de la réaction sont les mêmes que ceux du chauffage de l'acide phtalaldéhydrique. Cf. Graebe et Trumpy (réf. 1).

qu'il est indispensable de déterminer avec certitude, par une observation minutieuse, le mécanisme de leur formation.

Pour exposer le résultat de nos recherches, nous décrirons d'abord les propriétés de l'anhydride phtalonique ; puis nous le transformerons en acide acétoxyphthalide carbonique, que nous apprendrons à connaître en détail. Ensuite seulement, nous pourrions aborder avec fruit l'étude et la critique des expériences et conclure au mécanisme de la réaction soit de l'anhydride acétique, soit du chlorure d'acétyle. Quant à celle du chlorure de thionyle, qui donne, à côté de l'anhydride phtalonique, un dérivé chloro-phthalide-carbonique, elle sera étudiée au chapitre suivant :

§ 1. — Anhydride phtalonique.

La méthode qui nous a servi pour le préparer est l'emploi du chlorure d'acétyle, qui permet de bons rendements, et une purification facile, au contraire du chlorure de thionyle. L'anhydride acétique nous a paru moins sûr comme nous le verrons, du moins pour de grandes quantités ⁽¹⁾.

L'anhydride, séparé du chlorure d'acétyle-mère sous forme d'une poudre cristalline, lavée à l'éther et séchée dans un courant d'air sec, contient encore des traces de chlore, qu'on ne peut éliminer que par recristallisation du produit brut. Le seul solvant acceptable est l'anhydride acétique, pourvu qu'on opère assez rapidement pour éviter la précipitation d'anhydride diacétoxyhomophthalique (voir plus loin). L'anhydride phtalonique cristallise en prismes jaunes d'or associés suivant la macle du gypse. Généralement ils forment des fers de lance aux bords arrondis, parfois la pointe elle-même est abattue et ces tablettes sont groupées en rosette figurant une fleur. Elles fondent assez nettement, quoique avec décomposition, à 190°-191°.

(1) Voir plus loin, § 3 *in-fine*.

	P. matière	P. CO ²	C o/o	P. H ² O	H o/o
Analyses .	0,1322	0,2962	61,13	0,0324	2,74
Calculé pour C ⁹ H ⁴ O ⁴ .	0,1981	0,4442	61,20	0,0477	2,70
			61,36		2,27

Mais chauffé dans le vide de quelques millimètres de mercure, vers 170°, l'anhydride phtalonique se sublime sans décomposition notable.

Il est très peu soluble dans le benzène, l'éther, l'éther acétique, le chloroforme, très soluble dans les cétones et les phénols. Nous avons mesuré son poids moléculaire par cryoscopie dans l'acétophénone et le phénol ordinaire.

Acétophénone (K = 60). P. de solvant = 26 g. 743 (*f*: 16°90).

P. de substance dissoute = 0 g. 3752.

abaissement = 0°47

M = 179

(calculé 176)

Phénol (K = 72). P. de solvant = 42 g. 609.

P. de substance = 0 g. 3949.

abaissement = 0°38

M = 175,5

Dans la plupart des autres solvants usuels, l'anhydride phtalonique se dissout en réagissant sur eux :

L'eau le transforme en acide phtalonique : cette hydratation permet un titrage de l'anhydride, ramené à celui de l'acide formé :

Exemple :

P. substance	NaOH N/10	HCl N/10 en retour	M (pour 2 fonctions acide)
0,2096	25 cm ³	1,5	177
0,1498	20 cm ³	2,6	174

L'air humide, déjà, l'altère et finit par le transformer complètement en acide. Dès que la masse est devenue franchement blanche, l'hydratation est terminée, et c'est le moyen d'obtenir l'acide phtalonique pur (voir plus haut) (p. 56).

Les alcools ouvrent la chaîne et donnent les acides éthers phtaloniques correspondants (voir plus bas, p. 164).

L'aniline, de même conduit à l'acide phtalonanilique (voir, p. 144).

La composition centésimale de l'anhydride phtalonique pour le poids moléculaire mesuré, ne peut s'accorder qu'avec la formule qu'on lui a toujours donnée, et les réactions précédentes la confirment, encore que les divers composés obtenus dans ces conditions, aient une constitution difficile à déterminer. Nous prendrons donc comme point de départ, considéré comme bien établi, pour nos futures déductions cette formule cétonique à chaîne fermée.

Voici dès lors comment nous interpréterons des réactions plus originales.

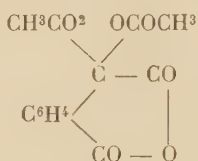
Action de l'anhydride acétique. — L'anhydride acétique nous a servi à purifier l'anhydride phtalonique par cristallisation, mais si au lieu de tiédir le mélange jusqu'à dissolution exacte pour le laisser refroidir aussitôt, on abandonne la solution claire à la température du bain-marie, on constate au bout de quelques heures, la précipitation d'une poudre microcristalline blanche. En prolongeant suffisamment la réaction, on finit après deux jours de chauffage, par recueillir une précipitation correspondant à une transformation intégrale de l'anhydride phtalonique employé; les cristaux essorés sont lavés abondamment à l'éther, afin de les débarrasser complètement du liquide-mère, puis laissés longtemps dans le vide sur de la potasse caustique. Il n'est pas possible de les faire recristalliser dans un solvant qui ne les décompose pas, sauf l'anhydride acétique; ils sont facilement solubles dans l'éther acétique, insolubles dans le benzène et l'éther. Ils fondent à 240° mais avec une décomposition qui ne laisse guère de valeur à cette indication. Néanmoins nous n'avons aucun doute d'être en présence d'un corps défini.

L'eau, l'hydrolyse instantanément en acides phtalonique et acétique, d'où faculté d'un titrage acidimétrique :

P. de substance : 0 g. 1218

Un excès de soude de 20 cm³ permet l'hydrolyse complète à condition de prolonger suffisamment le chauffage au bain-marie, L'excès d'alcali est titré en retour : HCl N/10 2 cm³ 6.

Si l'on compte que la molécule initiale renferme 4 fonctions acide, on déduit pour elle de ce chiffre le poids de 279 ce qui est en assez bon accord avec la formule :



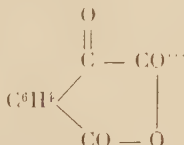
d'un anhydride diacétoxyhomophtalique (poids moléculaire 278). Les analyses élémentaires s'accordent bien avec cette hypothèse :

Combustion P. subst. de matière : 0 g. 1898 ; P.CO² : 0 g. 3930, d'où C o/o = 56,49 ; calculé : 56,20 ; P.H²O : 0 g. 0647 ; H o/o = 3,81 ; calculé : 3,60.

Dosage d'acétyle P. subst. : 0 g. 2595 ; éthérification par l'alcool et SO⁴H² 1/2 heure : saponific. par 20 cm³ de NaOH N/10 ; HCl N/10 en retour : 1.9 ; pour 4 acidités M : 286.

Chauffée dans le vide (2 mm. de pression), aux environs de 160°, la substance en question se sublime, mais on observe en même temps un sublimat d'anhydride phtalonique dû à une décomposition bientôt complète. La formation de l'anhydride diacétoxyhomophtalique s'explique aisément par l'ouverture de la double liaison du carbonyle cétonique de l'anhydride phtalonique : des réactions analogues ont été plusieurs fois rencontrées : rappelons le comportement analogue de l'éther mésoxalique dans l'anhydride acétique donnant l'éther diacétoxy-succinique. Mais l'existence de l'anhydride diacétoxyhomophtalique est intéressante en ce qu'elle nous permet de saisir, une fois de plus, l'aptitude à former

des composés d'addition du type homophthalique ; cette aptitude se conserve dans la chaîne fermée de l'anhydride et elle caractérise un résidu d'affinité important de l'oxygène doublement lié ; comme on le remarque souvent ceci se produit quand le CO est relié à des groupes fortement électronégatifs. Le cas des dérivés phtaloniques confirme remarquablement la règle. Ceci s'interprète aussi bien dans le langage de Werner ; nous dirons que l'affinité engagée dans la liaison $C=O$ est faible, ce qui suppose des liaisons très fortes entre ce groupe et les atomes voisins. D'autant plus que les liaisons au noyau benzénique sont (suivant la règle habituelle) très fortes aussi. Nous sommes donc conduits au schéma suivant :



qui exprime que dans l'anhydride phtalonique, les tensions des liaisons le long du contour fermé glutarique, sont considérables.

Les réactions que nous allons décrire maintenant nous font connaître que cette chaîne est susceptible de se briser en présence de certains réactifs, avec formation de composés d'une constitution toute différente, et par suite d'une transposition des liaisons au sein de la molécule : les réactions de ce genre que nous avons rencontrées sont :

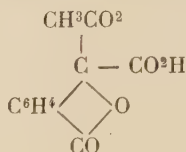
a) L'action du perchlorure de phosphore sur l'anhydride phtalonique (voir chap. V).

b) L'action de l'acide acétique, dont nous allons nous occuper.

§ 2. — L'acide acétoxyphthalide carbonique et ses dérivés.

L'anhydride phtalonique, en présence d'acide acétique et dans des conditions où une hydratation parasite ne peut

être en cause, se transforme en un acide auquel il faut attribuer la formule :



Bien qu'il ait été découvert par G. Perkin et Ch. Kuroda, et dénommé par eux « acide acétyle-pseudophthalonique », nous l'appellerons acide α -acétoxyphthalide carbonique, afin de rappeler sa parenté avec l'acide phthalide-carbonique, et en même temps avec α -dérivés de ce dernier dont nous connaissons maintenant un bon nombre et qui proviennent de réactions sur les corps de la série phthalonique.

Expérience : un poids donné d'anhydride phthalonique fraîchement préparé est mis en suspension dans le même poids d'acide acétique cristallisable $f = 16^{\circ}5$ et le tout laissé sur le bain-marie bouillant, dans un ballon communiquant avec un tube garni de chlorure de calcium : l'anhydride se dissout d'abord rapidement, puis bientôt des cristaux en paillettes blanches se forment au sein de la solution, et le magma finit par se prendre en masse : un nouveau poids égal au premier d'acide acétique est ajouté, et le chauffage poursuivi jusqu'à ce que le dépôt ne paraisse plus augmenter. Il a duré une heure en tout, les cristaux essorés sont lavés à l'acide acétique.

Ils sont soumis à une recristallisation dans l'acide acétique cristallisable additionnés d'environ 10 o/o d'anhydride acétique. Une poudre cristalline composée de très courtes aiguilles parfaitement blanches se dépose par refroidissement de la solution. La substance ainsi préparée n'a aucun point de fusion net, mais subit à la chaleur une décomposition déjà rapide à 180° . Chauffée au fond d'un long tube, à 140° sous 3 mm. de pression, elle se décompose très lentement et l'on obtient un sublimat d'anhydride phthalonique ; à 190° sous la même pression, elle se sublime rapidement, échappant ainsi en partie à la décomposition.

Elle est insoluble dans le benzène, l'éther, et l'éther acétique ; soluble dans l'anhydride acétique, et l'acide acétique qui en dissout 15 o/o de son poids à 100° (toutefois les solutions saturées à chaud dans ce dernier solvant, donnent de faibles dépôts

par refroidissement, d'où l'hypothèse d'une altération due à une réaction secondaire). Si l'acide acétique solvant contient un peu d'anhydride acétique, on obtient, comme nous l'avons décrit, d'excellentes cristallisations.

L'eau décompose très rapidement la substance étudiée en acide phtalonique et acide acétique, et le titrage acidimétrique qui est ainsi permis, s'accorde bien avec l'hypothèse que le corps initial résulte de l'union d'une molécule de chacun des deux acides :

	P. matière	NaOH N/10	HCl N/10 en retour	M pour 3 f et acide
Titrage. . .	0,1451	20	1,3	233
Calculé pour $C^{11}H^8O^6$ $\mu =$	0,1501	19,2		236
		236		

L'alcool, de même, décompose la substance en acide phtalonique et acétate d'éthyle, d'où un nouveau dosage possible qui atteint uniquement le reste acétoxylé, et révèle le même poids moléculaire :

0 g. 3103 de substance, sont soumis à une ébullition à reflux de l'alcool absolu et de l'acide sulfurique, pendant une demi-heure ; au bout de ce temps, le liquide est distillé à feu nu et le distillat recueilli à -10° saponifié par ébullition à reflux avec 20 cm³ de potasse titrée N/10 pendant une demi-heure ; l'excès d'alcali est titré en retour par HCl N/10 : 7 cm³ 9 ; d'où acétyl 0/0 = 22,85 ; calculé 25 0/0 : ou M mesuré = 258 ; calculé : 236. L'erreur par défaut doit être attribuée à la grande difficulté que l'on rencontre à éviter toute perte d'acétate d'éthyle par volatilité au cours des diverses manipulations.

Enfin l'analyse élémentaire confirme tous ces résultats :

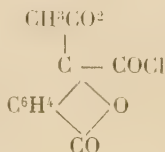
Poids de matière : 0 g. 1829 ; P. CO^2 = 0,3721 ; C 0/0 = 55,60 ; calculé : 55,93 ; P. H^2O = 0,0602 ; H 0/0 = 3,68 ; calculé : 3,39.

Il n'y a donc aucun doute sur la composition du produit : on voit par ce qui précède que le reste acétylé est un radical acétoxy. Il s'est séparé avec une extrême facilité de la molécule phthalonique par action des solvants hydroxylés (eau, alcool) il est au contraire tout à fait stable en présence des réactifs suivants qui vont nous permettre de caractériser dans notre substance une fonction acide.

Action de l'aniline : elle donne lieu à une réaction très exothermique avec formation d'un sel d'aniline ; mais on ne constate pas trace d'un produit anilidé stable.

Expérience : 1 g. d'aniline en solution dans quelques cm³ de benzène, est mis en contact avec 2 g. 5 d'acide acétoxyphthalide-carbonique (molécule pour molécule d'après les poids M. calculés) : la température du mélange s'élève de 4°, cependant qu'il se transforme en un magma de paillettes blanches fondant à 185°. Cette nouvelle substance est immédiatement décomposée par une solution de bicarbonate de soude, avec effervescence et libération d'aniline : de même un broyage au mortier avec HCl étendu sépare l'aniline et l'on retrouve l'acide acétoxyphthalide-carbonique. Ces caractères sont bien ceux d'un sel d'aniline. Quant au benzène-mère, il ne laisse aucun résidu d'évaporation.

Chlorure d'acide. — Pour caractériser la fonction acide, nous avons cherché à préparer son chlorure. L'acide acétoxyphthalide carbonique ne réagit pas avec le chlorure de thionyle. Cette propriété n'est pas surprenante, car nous avons vérifié que l'acide phthalide-carbonique se comporte exactement de même en présence de ce réactif. Nous avons au contraire obtenu un résultat satisfaisant par emploi du perchlorure de phosphore ; la substance, bien définie, que l'on prépare ainsi fond à 112°. Et ses propriétés sont bien celles du chlorure de l'acide acétoxyphthalide-carbonique.



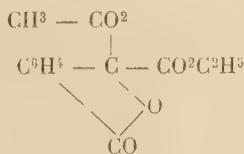
EXPÉRIENCE : Des poids égaux d'acide acétoxyphthalide-carbonique et de perchlorure de phosphore (ce qui correspond à un excès moléculaire de 10 o/o de perchlorure) sont mis en suspension dans 4 fois leurs poids de toluène anhydre, et chauffés au bain de sable : dès que le liquide devient tiède, une vive réaction se produit, accompagnée d'un abondant dégagement gazeux; après quelques minutes, quand tout est dissous, on arrête le chauffage.

Le toluène est évaporé au bain-marie dans le vide, et le résidu, cristallise par refroidissement : il est épuisé à l'éther par une courte ébullition à reflux de ce solvant; le résidu de la solution étherée est formé de cristaux d'un blanc gris, fondant à 110°-112°. C'est un corps extrêmement altérable, à odeur forte, qu'il nous a été impossible de purifier suffisamment pour avoir de bonnes analyses :

Dosage de Cl (Volhard) : Poids de matière : 0 g. 2975; $\text{SCN}(\text{NH}^4)$ N/10 en retour sur 20 cm³ de NO^3Ag N/10 : 8 cm³ 5; Cl o/o : 13,73; calculé : Cl o/o, 13,95.

Il absorbe l'eau avec une grande rapidité, et redonne l'acide d'où il est issu; chauffé lui-même avec un excès de perchlorure de phosphore, il paraît donner des produits chlorés supérieurs mal définis, mais par exposition à l'air humide, ils se transforment encore finalement en acide acétoxyphthalide-carbonique, sans que l'on soit parvenu, d'une manière appréciable à séparer le radical acétoxy.

Ethers acétoxyphthalide-carboniques. — Ce chlorure d'acide réagit sur l'alcool éthylique avec violence; quand on effectue cette réaction avec beaucoup de ménagement, (au sein du benzène, en présence de $\text{SO}^1\text{Na}^2 + \text{CO}^3\text{Na}^2$, l'alcool est ajouté goutte à goutte en quantité calculée), on sépare de la solution alcoolique un corps bien cristallisé fondant à 110°, qui n'est autre que l'éther éthylique :



après recristallisation dans le benzène, où il est excessivement soluble il est analysé par hydrolyse en présence d'un excès de soude titrée (20 cm³ N/10) et titrage en retour de l'alcalinité restante par HCl N/10 : 3,9 cm³ d'où pour 3 fonctions acide libérée, $M. = 237$ (calculé 244).

L'éther en question est ainsi hydrolysé par l'alcool avec formation d'acétate d'éthyle.

L'éther méthylique s'obtient encore plus facilement (f. 112°) par cette méthode; nous y reviendrons plus tard; nous verrons plus loin en effet que les éthers de cette espèce peuvent être préparés directement par action de l'anhydride acétique sur les acides éthers phtaloniques;

Cet ensemble de faits établit d'une manière certaine la constitution de l'acide acétoxyphthalide-carbonique, et si nous revenons à la réaction qui le fournit, à partir de l'anhydride acétique nous constatons qu'elle comporte une ouverture de la chaîne glutarique et une migration du chaînon oxygéné, de manière à former un noyau pentagonal.

§ 3. — Mécanisme de l'action des agents acétylants.

Nous pouvons maintenant étudier comment le chlorure d'acétyle et l'anhydride acétique réagissent sur l'acide phtalonique.

^{1°} *Chlorure d'acétyle*. — La réaction a été effectuée pour la première fois par G. Perkin et Ch. Kuroda (réf. 3); nous rappellerons d'abord leur expérience 3 g. d'acide phtalonique pulvérisé sont soumis à une ébullition à reflux avec du chlorure d'acétyle : après dissolution de l'acide, la liqueur claire laisse bientôt cristalliser une substance jaune qui est de l'anhydride phtalonique. Après refroidissement, les cristaux sont essorés (2 g. 4) : le liquide mère abandonné à lui-même laisse déposer après quelques jours une poudre blanche, qui est séparée (0 g. 2) et caractérisée comme acide acétoxy-phthalide-

carbonique. Et les auteurs en ont conclu que la formation de cet acide était due à ce que l'acide phtalonique de départ, avait partiellement réagi sous forme oxylactonique. Après ce que nous avons vu au § 2, cette conclusion apparaît maintenant beaucoup moins naturelle qu'elle ne semble d'abord. En effet, l'anhydrisation produit de l'acide acétique, et nous savons qu'en sa présence, l'anhydride phtalonique se transforme aisément en acide acétoxyphthalide-carbonique, que l'on doit donc s'attendre à trouver dans les produits de la réaction, même si son premier stade exclusif était l'anhydride. On voit donc que la formation de l'acide n'apprend rien à elle seule sur ce premier stade. Nous avons cherché à le serrer de près, par une série d'expériences permettant une appréciation quantitative de l'acide acétoxylé qui se forme : 3 g. d'acide phtalonique très pur, sont soumis à une ébullition à reflux pendant $3/4$ d'heure avec 7 cm^3 de chlorure d'acétyle fraîchement distillé; puis le mélange est soumis à une évaporation très complète, au bain-marie dans le vide (pour finir, sous 3 mm. de pression). Le résidu est repris par un peu de benzène bien sec, trituré quelques instants avec un pilon, puis lavé par 10 minutes d'ébullition à reflux avec du benzène : le solide est essoré dans une atmosphère desséchée et lavé 3 fois au benzène sur l'essoreuse : puis il est dissous dans de l'eau, et la solution entraînée à la vapeur. Dans le distillat, une faible acidité se révèle neutralisée par 8 cm^3 de soude N/10 : on calcule que l'acide acétique ainsi dosé, correspond à un nombre de molécules d'acide acétoxylé, égal à 5 o/o des molécules phtaloniques. Ce sont bien les proportions observées par des pesées plus grossières, dans l'expérience de Perkin et Kuroda.

Mais dans un autre essai conduit de la même manière que le précédent, quoique bien plus rapidement, pour éviter la réaction secondaire, le chiffre précédent s'est abaissé à moins de 1 o/o ; l'acidité du distillat d'entraînement étant en somme presque négligeable, dès lors, la formation directe d'acide acétoxylé dans une réaction primaire, paraît très incertaine.

On pouvait chercher, en sens inverse, si une prolongation du chauffage du mélange réactionnel augmenterait la proportion d'acide acétoxylé, aux dépens de l'anhydride ; mais quand on fait cette expérience on ne tarde pas à voir une altération du mélange, et son résidu d'évaporation devient visqueux. Il est alors tout à fait impossible de débarrasser l'anhydride phtalonique séparé, de notables quantités de chlore résiduaire, il semble donc bien qu'il intervienne une réaction de chloruration, donnant naissance à des impuretés mal définies.

C'est dans les expériences où l'on utilise l'anhydride acétique, que l'on vérifie le plus nettement l'influence prévue de la durée de réaction.

2° *Anhydride acétique.* — L'action de l'anhydride acétique sur l'acide phtalonique permet des résultats expérimentaux d'une bien plus grande variété. Ici encore, nous avons eu à reproduire des essais déjà anciens, dus à M. Tcherniac (réf. 1). Voici ce que cet auteur a observé : L'acide phtalonique, additionné de son poids d'anhydride acétique, est chauffé 2 heures au bain-marie. Puis le mélange qui est devenu une solution claire, est abandonné à lui-même jusqu'au lendemain ; il est alors pris en masse par suite de la cristallisation abondante d'une substance jaune qui, séparée, analysée, est reconnue être de l'anhydride phtalonique. Lorsque nous avons fait cette expérience, en suivant point par point, la méthode donnée par l'auteur nous avons dû reconnaître que la prise en masse du mélange réactionnel était due à la cristallisation d'acide acétoxy-phtalide-carbonique. La transformation est si complète que nous n'avons pas vu trace d'anhydride phtalonique. Et nous possédons ainsi un excellent procédé pratique de préparation de l'acide acétoxylé qu'il suffit, après essorage de laver avec un peu de benzène pour ôter les traces de liquide-mère, ce qui laisse un produit parfaitement propre. Notre résultat était donc en complète contradiction avec celui de

M. Tcherniac. Pourtant il était incontestable qu'il avait décrit exactement l'anhydride phtalonique. Nous l'avons prié de nous en communiquer un échantillon, et grâce à son obligeance, nous avons pu vérifier l'identité de son produit avec notre anhydride. D'autre part, nous ne pouvons accueillir de doute sur notre observation, que nous avons retrouvée identique, dans tous les cas où nous avons opéré dans les mêmes conditions *de durée*. Nous avons vérifié qu'il en est bien de même lorsque l'on met en œuvre l'acide phtalonique et de l'anhydride acétique parfaitement purifiés.

Si M. Tcherniac a obtenu de l'anhydride, c'est sans doute, comme nous le fait croire une communication personnelle de sa part, parce qu'il purifiait par sublimation le produit de la réaction. Nous savons que dans ces conditions on ne doit plus avoir que de l'anhydride. Et maintenant, il ne fait pas de doute que dans cette expérience, l'acide acétoxylé ne soit dû, à une réaction secondaire et si l'on se place dans des conditions qui doivent normalement la modérer on isole dans les produits des quantités croissantes d'anhydride phtalonique.

EXPÉRIENCES : *a*) Des poids égaux (4 g.) d'acide phtalonique et d'anhydride acétique sont mélangés et chauffés une demi-heure seulement au bain-marie. Après refroidissement, le tout est laissé reposer jusqu'au lendemain. Le solide qui s'est déposé, recueilli, est composé de petits cristaux d'acide acétoxylés, mêlés de gros prismes d'anhydride : leur proportion relative est d'environ 50 o/o.

b) 4 g. d'acide phtalonique sont dissous à l'ébullition dans 4 g. 5 d'éther acétique fraîchement distillé, puis par le haut du réfrigérant, on verse 2 g. d'anhydride acétique, et encore 3 gr. d'éther acétique, le tout est chauffé à reflux pendant une heure ; par refroidissement, le liquide cristallise, donnant uniquement de l'anhydride phtalonique. Après abandon pendant plusieurs jours, le liquide-mère laisse déposer de l'acide acétoxyphthalide-carbonique.

c) 10 g. d'acide phtalonique sont placés sur un bain-marie, avec 20 g. d'anhydride acétique ; en 30 secondes tout est dissous : si l'on refroidit aussitôt le mélange, il se prend en cristaux d'anhy-

dride phtalonique : on ne voit pas d'acide acétoxylé. Cette expérience permet de préparer rapidement de petites quantités d'anhydride phtalonique. Sur de grandes nappes, l'opération pourrait ne pas le fournir aussi pur.

Résumons donc nos conclusions de ces expériences : d'une part, elles nous ont fait connaître des substances ayant très certainement des formules lactoniques ; mais en second lieu, elles nous ont permis de serrer le mécanisme de leur formation, et celui-ci n'est nullement probant, bien au contraire, en faveur d'une aptitude appréciable de l'acide phtalonique lui-même à réagir sous forme oxylactonique : la stabilité de son dérivé acétylé, l'aisance avec laquelle les composés analogues s'acétylent, dans ces conditions ; l'acétylation facile de l'éther phtalonique, autant de circonstances qui permettraient de compter sur l'apparition du dérivé acétylé par formation directe ; sa limitation à l'état de traces *incertaines* dans ces conditions, nous suggère comme plausible, l'hypothèse que l'acide phtalonique anhydre a vraiment une constitution cétonique (nous aurons l'occasion de discuter définitivement cette opinion au chapitre suivant), si l'on convient de ne prêter à ce mot « constitution » qu'un sens dynamique, étranger à toute hypothèse de structure, c'est-à-dire résumant une *réactivité*.

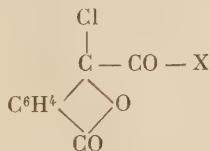
CHAPITRE V

DÉRIVÉS DE LA SÉRIE α -CHLORO-PHTALIDE-CARBONIQUE

Nous allons étudier dans ce chapitre tout un groupe de substances apparentées aux molécules de la série phtalonique : nous décrirons d'abord leur préparation et leurs propriétés les plus évidentes (§ 1); puis nous fixerons leur constitution grâce à deux séries de réactions : 1^o Réaction de Friedel et de Crafts (§ 2); 2^o Action des dérivés organo-zinciques mixtes (§ 3). Enfin nous exposerons quelques réflexions sur leur signification pour l'étude de la série phtalonique (§ 4).

§ 1^{er}. — Préparation de ces dérivés.

L'action du perchlorure de phosphore sur l'anhydride phtalonique, permet de préparer un chlorure d'acide, qui est le point de départ d'une série de dérivés, qui dans la majorité de leurs réactions, peuvent être formulés comme appartenant à la série α -chloro-phtalide-carbonique



Cette première conclusion, à laquelle conduisent les expériences de préparation qui sont rapportées ci-après, se révèle

comme seulement approximative, lorsqu'on pénètre plus intimement la chimie de ces substances : on distingue alors une aptitude à la tautométrie, et une physionomie spéciale à chacun des termes de la série : mais pour cette conclusion définitive, il nous sera nécessaire d'avoir présenté presque toutes les propriétés de la série phthalonique dans son ensemble, car nous verrons combien les conclusions qui concernent ces corps sont solidaires entre elles, parce que les raisonnements sont étroitement connexes.

EXPÉRIENCES. — Action du perchlorure de phosphore sur l'anhydride phthalonique : 20 g. d'anhydride phthalonique et 26 g. de pentachlorure de phosphore (soit à l'anhydride dans le rapport de 1 molécule + 10 0/0) sont mis en suspension, finement pulvérisés, dans 25 g., de toluène anhydre, et le mélange est chauffé progressivement au bain de sable. Lorsque la température atteint les environs de 60°, on voit s'amorcer une réaction, qui s'accélère très vite, portant bientôt le toluène à l'ébullition, cependant que le mélange devient une solution homogène dont la couleur fonce au brun-violet. Au bout d'un quart d'heure, la réaction paraît terminée : on la laisse s'achever dans une ébullition à reflux d'une demi-heure.

Après refroidissement, des cristaux se sont déposés. Sans en tenir compte on évapore la solution au bain-marie dans le vide. Il passe un mélange de toluène et d'oxychlorure de phosphore, il reste dans le ballon à distillation 25 g. 5 d'une masse pâteuse, à odeur piquante et de couleur brun-rouge. Cette masse est soumise à une distillation fractionnée, sous une pression de 3 mm. de mercure. On recueille d'abord une fraction de tête de 1 g. 5, entre 60° et 75° : c'est un liquide léger, à l'odeur de dérivés chlorés du toluène et qui ne paraît pas provenir de la molécule phthalonique : nous ne l'avons pas étudié davantage. Puis tout le reste passe entre 123° et 130°, ce sont 19 g. d'un liquide visqueux, incolore ; il reste dans le ballon 6 g. 5 d'une résine noirâtre. La fraction principale est redistillée : elle passe entièrement à 120° sous 2 mm. en laissant encore un peu de résines correspondant à une décomposition par la chaleur. Dans cette nouvelle distillation, on a recueilli séparément la moitié de tête et la moitié de queue : elles se comportent exactement de la même manière dans l'étude suivante : nous avons donc préparé

un seul corps qui paraît bien défini, dans une réaction à peu près quantitative.

Les distillats cristallisent lentement et se prennent en masse. Le solide incolore et transparent que l'on obtient ainsi, est soluble dans tous les solvants organiques : la ligroïne (éb. 70° - 100°) permet de le faire cristalliser en gros prismes trapus (solubilité 13 g. dans 25 g. de solvant à l'ébullition) : enfermés très rapidement dans un tube capillaire, ils sont observés au point de vue de leur fusion qui se produit, assez nette à 70° . Mais la substance est d'une extrême instabilité à l'air, et les cristaux qui lui sont restés exposés seulement quelques instants, ont un point de fusion souvent bien plus élevé (de 80° à 100°). Cette altération se reconnaît aisément si l'on fait recristalliser la substance plusieurs fois de suite dans un même solvant, parfaitement anhydre, en le renouvelant à chaque reprise après décantation des eaux-mères de la cristallisation précédente, on constate que les prismes sont de plus en plus courts et ternes puis bientôt se tapissent de minuscules touffes d'aiguilles jaunâtres : on peut les prélever et reconnaître leur point de fusion, 130° . Leur formation est due à des traces d'humidité qui n'ont pu être évitées au cours des manipulations de recristallisation. Aussi est-il inutile de rechercher pour les analyses, un produit plus pur que les cristaux de première séparation dans la ligroïne. On ne peut faire sur la substance étudiée qu'un dosage de chlore et le titrage des fonctions acides que libère son hydrolyse en présence d'un excès d'alcali ; laquelle la transforme en acides chlorhydrique et phthalonique.

Mais la substance est tellement sensible que dans les manipulations d'analyse, elle s'altère assez pour que des écarts notables apparaissent entre des dosages successifs : exemple : Cl 0/o observé : 28,6 — 26.

Aussi n'ont-ils qu'une valeur qualitative pour justifier la formule $C^9H^4O^3Cl^2$, à laquelle on est conduit d'après les premières propriétés chimiques, et qui sera définitivement établie par la suite des expériences [Calculé d'après cela, Cl 0/o = 30,8].

Acide chloro-phthalide carbonique. — Mais on se rend compte rapidement que les deux atomes de chlore de cette formule, ont dans notre substance des propriétés très différentes de l'un à l'autre. Lorsqu'on l'abandonne à l'air humide, elle se transforme rapidement en une poudre blanche, qui semble elle-même ne plus guère s'altérer ensuite. Cette nouvelle substance est

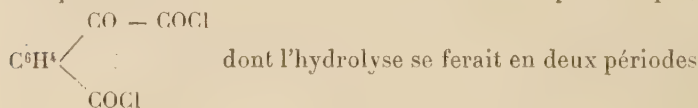
insoluble dans la ligroïne et peu soluble dans le benzène (5 o/o à l'ébullition) elle en recristallise en très petites aiguilles, fondant nettement à 131°-133°.

Le dosage de chlore et le titrage des acidités libérées par hydrolyse sont bien d'accord avec l'hypothèse d'un acide monochloré $C^6H^4O^4Cl$, ayant pour chlorure le corps dichloré qui lui donne naissance.

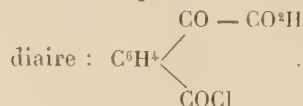
Dosage de Cl : P. substance : 0 g. 2500. Sur 20 cm³ NO^3Ag N/10, sulfocyanate N/10 en retour : 8 cm³ d'où Cl o/o = 16,6 ; calculé Cl o/o = 16,2.

Titration acidimétrique : P. substance : 0 g. 1026. Sur 20 cm³ NaOH N/10, HCl N/10 en retour : 5,3 d'où, pour 3 fonctions acide, M = 210 ; calculé M = 212,5 ; son hydrolyse dans l'eau pure est lente : elle est notablement plus rapide après dissolution dans le bicarbonate de soude, et instantanée si le milieu est alcalin.

Dans l'ensemble, la fonction chlorée de cet acide s'hydrolyse bien moins facilement que la première fonction chlorée du chlorure d'acide initial. Néanmoins on pourrait admettre que ce chlorure est le dichlorure d'acide phthalonique,



distinctes, permettant d'isoler un acide chlorure intermédiaire :



La dissemblance d'allure des deux stades de l'hydrolyse correspondrait à la différence de force des deux basicités de l'acide phthalonique et les observations précédentes ne rendent pas par elles-mêmes cette hypothèse invraisemblable ; mais en voici d'autres qui vont nous conduire à une tout autre manière de voir.

Ether chloro-phthalide-carbonique. — Le composé dichloré se dissout avec un vif dégagement de chaleur dans l'alcool méthylique absolu. Par le traitement usuel en pareil cas

(réaction à 0° , et reprise par un mélange de glace et de CO^3HNa), on isole comme produit de la réaction un solide incolore, cristallisant en gros prismes, et fondant à 92° . Cette substance est soluble dans l'alcool méthylique dans la proportion de 60 o/o à l'ébullition, et de 12 o/o à 10° : et elle ne paraît nullement réagir sur ce solvant ; elle contient du chlore ; elle est neutre au bicarbonate de soude, et d'une très grande stabilité dans l'eau. Néanmoins les lessives alcalines chaudes séparent son chlore et la transforment finalement en acide phtalonique. Le dosage de chlore s'accorde bien avec la formule d'un éther chloré $\text{C}^9\text{H}^4\text{O}^3\text{Cl} (\text{OCH}^3)$ ⁽¹⁾. Le même éther s'obtient aussi aisément, à partir de l'*acide chloré lui-même*.

Celui-ci se dissout instantanément à froid au contact d'alcool méthylique, quoique sans dégagement de chaleur appréciable. Après avoir porté la solution pendant quelques secondes à l'ébullition on distille l'alcool, dans le vide : il reste un résidu un peu pâteux, mais qui au contact de quelques gouttes d'une solution de bicarbonate de soude, se résout en cristaux d'éther chloré f. 92° .

On prépare aisément l'éther éthylique homologue. Il fond à 48° , distille sans s'altérer notablement à 164° sous 5 mm., et avec une décomposition très importante, vers 190° sous 30 mm.

On le fait recristalliser dans un mélange d'alcool et d'eau, mais par une longue ébullition, la solution alcoolique noircit. Ses propriétés sont analogues à celles de l'éther méthylique.

Dosage de Cl. P. = 0,3908. Sur 20 cm³ NO^3Ag N/10. Sulfo-cyanate N/10 en retour : 4 cm³ 65 d'où Cl o/o = 13,92 ; calculé $\text{C}^{11}\text{H}^9\text{O}^4\text{Cl}$: Cl o/o = 14,5.

Titration acidimétrique après saponification : P. = 0,1327. Sur 20 cm³ NaOH N/10, HCl N/10 en retour : 3 cm³ 2 d'où pour 3 fonctions acide, M = 239 ; calculé M = 240,5...

(1) P. matière : 0,2554 : Sur 20 cm³ NO^3Ag N/10, sulfocyanate en retour : 8,8 ; d'où Cl o/o = 15,55 : calculé Cl o/o : 15,70.

Toutefois, ce nouvel éther est bien moins stable que le précédent, et s'altère complètement après quelques mois d'exposition à l'air : nous verrons que dans toutes ses réactions, le chlore y est plus mobile que dans l'éther méthylique.

Anilide chlorophthalide carbonique : enfin le chlorure d'acide réagit vivement sur l'aniline.

EXPÉRIENCE. — 2 g. 5 de ce composé, sont dissous juste à saturation, dans 15 g. de benzène à température ordinaire, on l'ajoute peu à peu à une solution de 2 g. d'aniline dans 5 g. de benzène refroidie dans la glace après réaction, on agite le mélange successivement avec de l'eau sulfurique, puis de l'eau, et enfin une solution de bicarbonate de soude. On vérifie d'abord que cette dernière n'a absorbé aucun produit acide organique. La solution benzénique séchée sur un peu de sulfate de soude, est évaporée et il reste 3 g. 5 d'un résidu cristallin jaunâtre. Ce qui donne un rendement théorique pour la formation d'un monoanilide.

La substance est excessivement soluble dans le benzène d'où elle cristallise en tablettes losangées, f. 137° - 138° . Ces cristaux sont de nouveau recristallisés dans l'alcool et quelques gouttes d'eau (où ils sont tout à fait insolubles) et l'on obtient cette fois des tablettes hexagonales, f. $137^{\circ}5$.

Le produit contient du chlore ; mais cet élément est peu mobile, et la substance est extrêmement stable : elle s'hydrolyse dans les alcalis étendus tièdes et se transforme en acide phthalonanilique, qui est le monoanilide phthalonique. Nous verrons plus loin qu'inversement on peut la préparer à partir de l'acide phthalonanilique.

Dosage d'azote (Dumas). P. substance : 0,3431 : V = 15 cm³ 35 à 19⁰⁶, H = 759 mm.

N o/o = 5,08 (calculé pour C⁹H⁶O³Cl(NHC⁶H⁵); N o/o = 4,87.

Dosage de chlore : P. substance : 0,3087, elle est dissoute dans un excès de soude à 20 o/o et chauffée pendant une demi-heure au bain-marie ; dans ces conditions l'acide phthalonanilique lui-même est saponifié : on peut doser le chlore au Volhard.

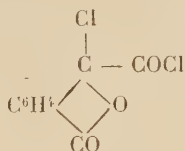
Sulfocyanate en retour sur 20 cm³ de NO³Ag N/10 : 9 cm³ 3. d'où Cl o/o = 12,30. Pour C¹⁵H¹⁰O³NCl, calculé 12,35.

La stabilité de l'atome de chlore en présence de l'eau dans cet anilide chloré s'accorde mal avec l'existence d'une fonction chlorure d'acide douée de propriétés habituelles

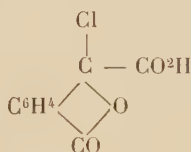
Les éthers chlorés, de même, n'ont aucune des propriétés habituelles caractéristiques des chlorures d'acides, cependant que l'éthérification si rapide à froid de l'acide chloré, suggère la comparaison avec le comportement analogue des acides α -halogénés.

Et ainsi nous sommes conduits, pour tous les corps de cette série, à cette hypothèse qu'ils auraient des formules lactoniques, soient :

Pour le composé dichloré f. 70°

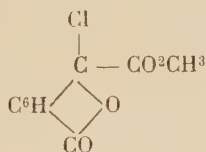


Pour l'acide monochloré f. $132-133^{\circ}$

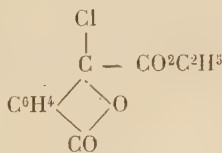


Pour les éthers respectivement :

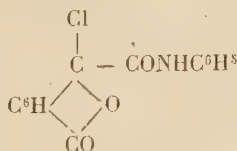
Pour l'éther méthylique f. 92°



Pour l'éther éthylique f. 48°



Pour l'anilide f. $137^{\circ}5$



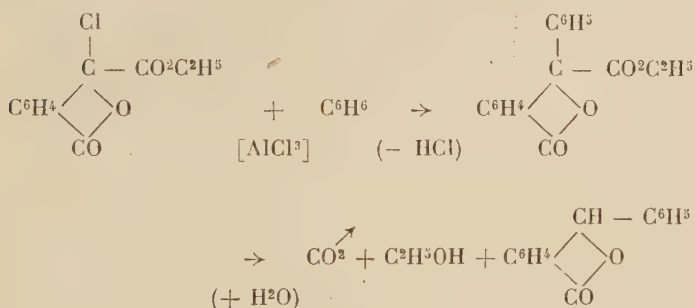
et nous les désignerons toujours par le nom de dérivés chlorophtalide carbonique.

Les réactions qui permettent de passer de la série chlorophtalide-carbonique à la série phtalonique, sont nombreuses, et nous nous trouvons ainsi en possession d'une méthode féconde pour étudier l'une par l'autre; mais comme notre problème principal est la constitution des corps de la série phtalonique, il fallait nous imposer de fixer au préalable celle de la série phtalide-carbonique dans des expériences absolument distinctes de celles qui conduisent aux dérivés phtaloniques en question. La première idée qui venait à l'esprit, était de passer de la série chlorophtalide-carbonique à celle de l'acide phtalide-carbonique lui-même, et dans des conditions qui fussent à l'abri de toute critique: on sait l'extrême sensibilité de l'acide phtalonique aux agents réducteurs, qui le transforment facilement ⁽¹⁾ en acide phtalide-carbonique; une expérience cherchant à remplacer l'halogène par l'hydrogène, dans un dérivé chlorophtalide carbonique, et ce par les méthodes habituelles, en milieu hydroalcoolique, n'aurait aucune valeur logique. En sens inverse, il aurait été probant de pouvoir démontrer la chloruration en α , de l'acide phtalide-carbonique; mais l'éther méthylique de cet acide, ne nous a donné aucune réaction avec le perchlorure de phosphore. Nous avons alors cherché à préparer des produits de substitution du chlore, dont la formule fût incontestable. Et nous allons maintenant décrire deux groupes d'expériences sur les éthers, qui vont nous renseigner grandement sur la configuration de leur molécule.

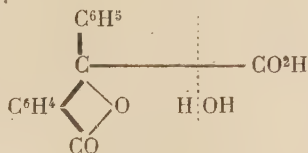
(1) Cf. Graebe et Trumpy (réf. 1).

§ 2 — Réaction de Friedel et Crafts sur les éthers chloro-phthalide-carbonique.

Le benzène et le chlorure d'aluminium réagissent avec facilité sur l'éther éthylique chloro-phthalide-carbonique, en donnant l'éther phényl-phthalide *carbonique* (f. 70°). La constitution de ce dernier ne fait aucun doute, car son carboxyle lui est très faiblement lié, si bien qu'il le perd dans des réactions extrêmement ménagées; or elles donnent naissance à de la phénylphthalide.



cette dernière réaction rend impossible tout essai de réduction de la fonction lactone et supprime tout espoir de faire la synthèse des acides α -aryl-homophthaliques, à partir des dérivés chloro-phthalide-carboniques. Elle est d'ailleurs instructive au point de vue de la constitution de l'éther phényl-phthalide carbonique; si nous cherchons à appliquer la théorie de l'affinité variable au carbone quaternaire, nous rappelant qu'en règle générale, le noyau phényle a une capacité affinitaire très considérable, nous arrivons au schéma suivant :



qui montre d'une manière frappante combien la théorie permettait de prévoir l'expérience.

Quand à la réaction de Friedel et Crafts elle-même, elle est tout à fait d'accord avec la formule lactonique de la substance de départ, si l'on ne veut pas lui faire l'objection que ses conditions assez brutales peuvent avoir provoqué quelque transposition préliminaire de l'éther chlorophthalide-carbonique.

EXPÉRIENCES. — *Réaction de Friedel et Crafts.* 9 g. 5 d'éther éthylique chloro-phtalide-carbonique sont dissous dans 45 g. de benzène sec à l'ébullition, dans un ballon muni d'une part d'un réfrigérant à reflux, d'autre part d'un large tube de verre incliné, fermé d'un bouchon traversé à frottement doux par un agitateur, dont une extrémité élargie sert de poussoir pour introduire très progressivement 6 g. de chlorure d'aluminium pulvérisé : cette quantité représente, à un très petit excès près, autant de molécules qu'il y en a dans le poids d'éther chloré. Le chlorure d'aluminium est ajouté par très petites portions, et la réaction est lente : elle dure en tout 3 h. $1/2$: au bout de ce temps, la solution benzénique surmonte une couche résineuse épaisse : les deux phases sont traitées séparément : le benzène est traité avec de l'eau chlorhydrique, un précipité d'alumine se forme puis se redissout : la solution benzénique est alors agitée successivement, à l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à limpidité, à l'eau et au bicarbonate de soude, et séchée sur du sulfate de soude ; évaporée, elle laisse 2 g. 5 d'un liquide rouge, qui cristallise partiellement. Quant à la solution bicarbonatée de lavage, elle ne laisse rien précipiter après acidification. La couche résineuse est triturée avec de l'eau fortement chlorhydrique ; après un traitement long et pénible on parvient à tout liquéfier : on sépare une couche aqueuse, et une couche benzénique contenant la matière organique : elle est traitée comme la précédente : on recueille 4 g. de liquide neutre, mais cette fois la solution de bicarbonate a absorbé environ 2 g. de produits acides, qui se séparent en huile, puis cristallisent lentement, en aiguilles, qui se décomposent à basse température. Nous avons reconnu dans ce produit l'acide benzhydrol-o-carbonique, que nous retrouverons plus loin. On voit donc que le traitement chlorhydrique indispensable pour séparer l'alumine, a altéré l'éther phénylé, selon sa dégradation en phénylphthalide.

Les résidus neutres des solutions benzéniques (6 g. 5 en tout) sont réunis et distillés dans un vide de 3 à 5 mm. en recueillant séparément la tête et la queue : un liquide visqueux incolore passe entre 205° et 210° sans que le produit brut paraisse se décomposer ; il ne laisse qu'un résidu négligeable. Quant au distillat il ne cristallise spontanément dans aucune des deux fractions, même après 24 heures de repos ; mais si l'on vient à le triturer avec quelques gouttes d'alcool, aussitôt il se résout en un brouet de cristaux blancs, mélangés à une huile. On essore cette pâte longtemps cependant qu'on débarrasse peu à peu de son huile le gâteau de cristaux en le faisant traverser par de très petites portions d'alcool. Les deux fractions se comportent de manière semblable, de sorte que l'impureté huileuse a distillé avec l'éther dès le début. Peut-être s'agit-il d'un peu d'éther chloré qui aurait échappé à la condensation. Finalement on a recueilli environ 5 g. de cristaux, fondant à 70° ; une recristallisation dans l'alcool n'élève pas le point de fusion.

L'analyse montre immédiatement qu'il ne peut s'agir que de l'éther α -phénylé attendu, quoique le chiffre trouvé pour le carbone soit un peu faible, ce qui semble montrer que le produit n'était pas tout à fait pur.

P. substance : 0,1813. P. $\text{CO}_2 = 0,4761$; C. o/o observé = 71,64 ; calculé $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O}^4$: C o/o = 72,3.

P. substance : 0,1813. P. $\text{H}_2\text{O} = 0,0829$; H o/o observé = 5,12 ; calculé H o/o = 4,95.

P. substance : 0,1350. P. $\text{CO}_2 = 0,3548$; C o/o observé = 71,70.

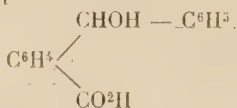
Cette méthode de préparation indique un rendement d'environ 70 o/o dans la condensation (en comptant l'éther dégradé en acide benzhydrol-carbonique). Si au contraire on emploie le tour de main usuel dans le cas des condensations sur les chlorures d'acides, en laissant tomber l'éther chloré (10 g.) en solution benzénique à 10 o/o progressivement, sur la masse totale du chlorure d'aluminium, on constate une réaction très vive au début, très paresseuse à la fin ; on sépare une couche benzénique, qui rend uniquement de l'éther initial (3 g.) et une couche résineuse, très difficile à traiter comme ci-dessus, d'où l'on sépare 2 g. d'acide benzhydrol-carbonique dans les lavages au bicarbonate, et 1 g. 5 d'éther α -phénylé, très malpropre.

Enfin, si dans l'expérience correcte de préparation, on remplace l'éther éthylique chlorophthalide — carbonique par l'éther méthylique homologue, on note une réaction analogue à la pre-

mière, mais plus rapide, et le traitement ultérieur est plus aisé; à partir de 6 g. 5 d'éther chloré, on recueille 5 g. d'éther phényle brut, sous forme d'un liquide visqueux assez propre; mais on ne parvient pas à le faire cristalliser; et d'autre part un essai de distillation a montré qu'il ne bouillait qu'à 275°, sous 9 mm. avec une décomposition très importante. Toutefois on ne peut avoir de doute sur la composition du produit brut qui se transforma entièrement et immédiatement sous l'action de la potasse, en acide benzhydrol-carbonique: c'est l'éther méthylque-phénylphtalide-carbonique.

Dégradation de l'éther α -phényl-phtalide-carbonique. — Un poids de 1 g. 7 d'éther α -phénylé pur (soit 0 mol. 006) est mis en présence de 3 cm³ de potasse binormale, on ajoute 3 cm³ d'alcool; tout se dissout à froid, puis bientôt la substance s'échauffe un peu, et laisse cristalliser de fines aiguilles d'une substance neutre fondant à 115°. Sans les séparer on soumet le mélange à une ébullition à reflux. Après refroidissement, il est étendu d'un peu d'eau: des cristaux blancs se déposent en abondance, au même point de fusion 115°. Cette substance est neutre; recristallisée dans l'alcool, elle est analysée:

P. substance = 0,1380; P. CO² = 0,4005; C o/o = 79,17; calculé pour C¹⁴H¹⁰O²: C o/o = 79,96; P. H = 0,0645; H o/o = 5,23; calculé pour C¹⁴H¹⁰O²: H o/o = 4,75, ce qui correspond sans aucun doute aux propriétés de la phénylphtalide; quant aux caux alcalines-mères de la substance précédente, elles sont acidifiées: il se sépare une masse collante, qui très lentement, se transforme en longues aiguilles blanches; c'est un corps très acide au bicarbonate de soude; il n'a aucun point de fusion net mais se liquéfie en se décomposant, dès 50°. Enfin il se dissout dans l'alcool chaud, et par refroidissement, c'est la phénylphtalide qui se dépose. Ces phénomènes caractérisent bien l'acide benzhydrol-o-carbonique:



Le seul résultat de l'essai de saponification sur l'éther phénylé, est donc sa transformation intégrale en phénylphtalide.

On a vu comment, au cours du traitement de la résine dans la préparation de l'éther phénylphtalidecarbonique, une partie de ce dernier avait été dégradé dans le traitement chlorhydrique.

Dans un essai de réduction de cet éther, par l'acide iodhydrique (éb. 127°) et le phosphore, nous n'avons recueilli que de la phénylphthalide et son hydrate. La dégradation se produit donc bien aussi sous l'influence des acides minéraux.

§ 3. — Action des complexes organo-zinciques sur les éthers chlorophthalide-carboniques.

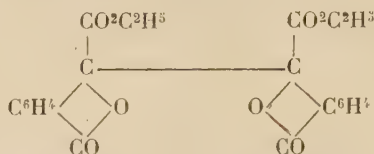
On pouvait attendre, en se fiant à la mobilité de l'atome de chlore dans les éthers, que les iodures de zinc-alcoyle réagiraient sur eux à la façon habituelle, fournissant des éthers α -alcoyl-phthalide-carbonique. Nous espérions de cette manière effectuer la synthèse des acides α -alcoylhomophthali-ques, encore presque inconnus. Cette attente a été trompée. En revanche, la réaction effectivement observée est instructive à plusieurs points de vue. On remarque d'abord que seul l'éther éthylique donne lieu à une réaction ; on constate une fois de plus que le chlore y est plus mobile que dans l'éther méthylique, lequel se retrouve inaltéré après un long traitement à l'iodeure de zinc éthyle.

L'iodeure de zinc-méthyle réagit sur l'éther éthylique chlorophthalide carbonique, aux environs de 30°, assez vivement, et le résultat de la réaction, se compose de deux substances que nous désignerons par A et B.

A) fond à 188°, il est peu soluble dans les solvants organiques.

B) fond à 158°, il est plus soluble, en général que (A). Ces deux substances donnent aux analyses les mêmes pourcentages de carbone et d'hydrogène répondant à la formule brute $C^{14}H^9O^4$ qui est celle de l'éther phthalide-carbonique, moins un atome d'hydrogène ; et leurs poids moléculaires, donnés par la cryoscopie montrent qu'il faut doubler cette formule $[C^{14}H^9O^4]^2$; et comme elles ne renferment ni l'une

ni l'autre, de fonction cétone, il est naturel de penser qu'elles ont toutes deux la formule :



de l'éther neutre α -bis-phthalide-carbonique.

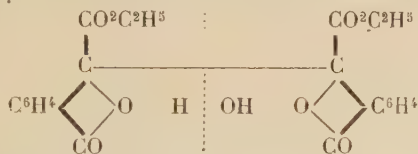
Ce schéma a expliqué leur isomérisie, due au voisinage des deux carbones asymétriques ; elle est la même que celle des acides tartriques, dont le schéma renferme le squelette ; et sans doute faut-il voir dans l'isomère fondant bas (B) l'inactif par nature, tandis que l'isomère (A) rappelle plutôt les propriétés d'un racémique.

Cette constitution va être confirmée par le comportement de ces substances en présence des alcalis ; les résultats obtenus à partir de (A) et de (B) sont identiques : il y a bien saponification de l'éther, mais en même temps coupure par hydratation entre les deux carbones asymétriques, et l'on recueille un mélange d'acides phtalonique et phtalide-carbonique.

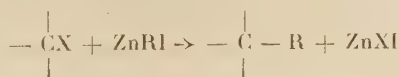
Ce résultat nous fixe d'abord définitivement sur la constitution des éthers initiaux : et en même temps, d'une manière très suggestive, il nous démontre que les éthers chlorés de départ ont réagi comme des chlorolactones : en nous permettant de saisir l'asymétrie des carbones quaternaires (révélée par l'isomérisie (A) (B) et de voir enfin l'acide phtalide-carbonique, noyau fondamental de ces substances, et que nous rencontrons ici dans une réaction extrêmement douce d'un bout à l'autre, où l'on ne peut imaginer semble-t-il, aucune transposition.

Mais ce dédoublement curieux de l'éther bis-phthalide-carbonique, vient nous renseigner sur la répartition des affinités au sein de la molécule, en nous démontrant l'extrême lâcheté du lien des deux carbones asymétriques. Et ceci nous paraît de nouveau tout à fait en accord avec ce que permettait de

prévoir la théorie de l'affinité variable : les substitutions phénylées et carboxylées absorbent en règle générale une grande affinité, et l'on voit que dans l'acide phtalide-carbonique, le carbone quaternaire ne possède qu'une affinité restreinte disponible pour la valence qui rattache l'atome d'hydrogène ; quand H vient à être remplacé par un radical, la nouvelle liaison est plus ou moins forte suivant ce radical, mais en tout cas, amoindrie, les autres liaisons se relâchant ou se renforçant, mais en tout cas, restant fortes ; si ce radical est un reste α -carbéthoxy-phtalidyle, identique au premier, on conçoit alors aisément que dans l'état d'équilibre qui réalise, les deux carbones asymétriques soient très faiblement liés :

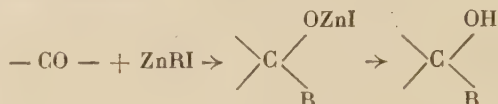


si au contraire, comme nous l'avons vu au § 2, le reste substituant est un phényle à grande capacité affinitaire, c'est la liaison avec le carboxyle qui se relâche au bénéfice de la nouvelle et devient très ténue : leurs intensités *respectives* dépendent, en somme, de la capacité *relative* des radicaux substituants sur le C. Cet ensemble de faits donne une réelle valeur à ces considérations d'affinité variable appliquées aux α -dérivés de l'acide phtalide-carbonique, et nous pourrons les étendre avec vraisemblance au cas des dérivés chlorés eux-mêmes. Enfin la formation de l'éther bis-phtalide-carbonique est intéressante à une autre titre. Elle nous fait connaître un mode d'action inusité des complexes organo-ziniques. On sait que leur réaction habituelle consiste à introduire, dans un chlorure d'acide, ou un dérivé halogéné, un radical alcoyle à la place de l'halogène.



Il se forme des halogénures de zinc.

Beaucoup plus rarement, les organo-zinciques mixtes sont capables d'attaquer une liaison $C=O$, à la manière des organo-magnésiens, et sans doute, en passant par l'intermédiaire d'une combinaison complexe.



Le produit final ne se forme alors qu'à la reprise par l'eau du mélange réactionnel et le zinc est rendu sous forme d'iodure et d'oxyde. Enfin dans quelques cas isolés, on note des réactions anormales [Cf. Blaise. Sur l'emploi des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc dans la synthèse organique. *Bl.*, t. 9, 1911].

Mais il ne semble pas qu'une soudure de deux dérivés halogénés, par élimination de l'halogène à la façon du sodium dans la réaction de Wurtz, ait jamais été attribuée aux complexes organo-zinciques, et il serait intéressant de connaître le mécanisme de la réaction. Mais nous ne pouvons discuter les diverses hypothèses imaginables qu'après avoir exposé le détail des expériences dont les circonstances nous apportent de précieux renseignements.

EXPÉRIENCES : Une solution d'iodure de zinc-méthyle est préparée avec 9 g. 5 d'iodure de méthyle, 2 g. 8 d'acétate d'éthyle, 2 g. 5 de toluène et environ 5 g. de couple $Zn\ Cu$ dont la moitié provenait d'opérations antérieures ; la réaction s'est donc amorcée très facilement et s'est poursuivie assez vivement (elle est toujours plus paresseuse avec C^3HI qu'avec les iodures supérieurs) et l'ébullition à reflux a été maintenue pendant 8 heures, à ce moment aucun bouillon ne se produisait plus à 100° ; nous nous sommes assurés par ces précautions qu'il ne restait plus trace d'iodure de méthyle libre ; après addition de 2 g. 5 de toluène, et refroidissement lent, au cours duquel le couple se dépose sur les parois des ballons, la solution d'iodure de zinc-méthyle est partiellement décantée avec précaution, de manière à éviter tout passage de poudre métallique ; la moitié seulement environ

(11 g.) de la solution est décantée et versée dans le ballon où se fera la condensation. Pour celle-ci, nous avons adopté l'appareil suivant : un ballon à col court et large est muni, grâce à un bouchon à trois trous, d'un thermomètre, une ampoule à brome et un tube abducteur, entouré d'un réfrigérant, et se déversant dans un ballon tubulé placé dans un mélange de glace et de sel ; la tubulure du ballon communique avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'un tube à chlorure de calcium. Dans l'ampoule à brome, on place une solution à 50 o/o dans le toluène, de 5 g. 5 d'éther éthylique chlorophthalide carbonique cristallisé. Evaluée en molécule, cette quantité est à celle de l'organo-zincique du ballon dans le rapport de 1 à 1,5.

Lorsqu'on laisse tomber une goutte de la solution d'éther dans l'organo zincique, on n'observe aucun phénomène tant que la température n'a pas atteint 35° ; à ce point toute addition d'éther est bientôt suivie d'un phénomène thermique qui se traduit par une élévation de température de 5° à 10°.

L'expérience nous a montré que la réaction conduit au même résultat, quelle qu'ait été la température du mélange.

Afin de favoriser la distillation des produits volatils qui viendraient à se produire, nous avons entouré le ballon d'un bain à 55°. Les additions d'éther de 1 cm³ environ chacune, provoquaient une élévation de 15°, puis le mélange était, avant chaque reprise, laissé refroidir à la température initiale du bain. Après addition de toute la solution d'éther chloré, le mélange était maintenu encore une heure à cette même température puis chauffé progressivement à 100°. Dans ces conditions, nous avons observé que chaque addition d'éther dans le dérivé zincique était suivie d'un faible dégagement gazeux ; et d'autre part, ni au cours de la réaction, ni par le chauffage final, nous n'avons provoqué la distillation d'aucune substance condensable à la température du mélange réfrigérant.

Par refroidissement le mélange cristallise, il se tapisse de gros prismes de l'isomère (A) (f. 188°) et nous avons vérifié qu'il se dépose alors presque en totalité (1 g. 5), il est donc entièrement formé avant toute reprise par l'eau.

La solution toluénique est reprise avec un peu d'eau sulfurique qui provoque un important dégagement gazeux ; pour maintenir l'isomère (B) qui précipite alors en abondance, il faut ajouter une notable quantité de toluène ; on traite alors cette solution d'après la méthode ordinaire : agitation successivement avec de l'eau sulfurique, une solution saturée de S⁴OAm² ; puis

après essorage du précipité de sulfate double de zinc et d'ammonium, agitation avec de l'eau sulfurique, de l'eau, du bicarbonate de soude et finalement dessiccation sur du sulfate de soude sec, puis évaporation du toluène. On recueille ainsi 3 g. d'isomère (B) : la condensation, en tenant compte des deux isomères, permet donc un rendement sensiblement quantitatif.

Ils se sont ici spontanément séparés, mais ne sont pas parfaitement purs : avec l'isomère (A) se sont déposés aussi quelques cristaux d'isomère (B) et, d'autre part, il reste de l'isomère (A) dans la solution toluénique qui fournit (B). La dernière purification est malaisée, on n'y parvient que par plusieurs recristallisations dans l'alcool et le toluène successivement, au cours desquelles on amorce les solutions sursaturées à froid, par un cristal du corps prédominant, préalablement isolé et lavé avec soin.

Voici les propriétés de ces corps purs :

Isomère (A), f. 188° : tablettes hexagonales, épaisses, ou gros prismes trapus, tronqués en dômes à leurs extrémités.

Combustion : elle est très pénible, car il faut la prolonger beaucoup (3 h. 1/2) sous peine d'avoir des chiffres très défectueux ; il se forme sans doute un graphite difficile à brûler.

P. matière : 0 g. 3067 ; P. CO_2 = 0,7264 ; C o/o = 64,60 ; calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{18}\text{O}^8$: C o/o = 64,39 ; P. H_2O = 0,0901 ; H o/o = 4,38 ; calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{18}\text{O}^8$: H o/o = 4,39.

Cryoscopie dans l'acétophénone (K = 60).

P. substance = 0,5610 ; P. solvant = 31 g. 162 fondant à 18°90 ; abaissement = 0°31 ; d'où : M = 360 ; l'accord est suffisant avec $\text{C}^{22}\text{H}^{18}\text{O}^8$ = 410 (écart 12 o/o).

Isomère (B), f. 158° : prismes très allongés, terminés par des sections sensiblement droites :

Combustion : elle donne lieu à la même remarque que pour l'isomère (A).

P. substance	P. CO_2	C o/o	PH_2O	H o/o
0,1488	0,3495	64,08	0,0627	4,71
0,1767	0,4146	64,04	0,0706	4,47

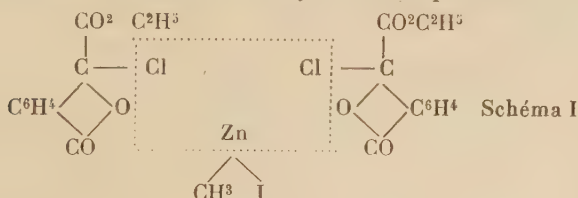
Cryoscopie dans l'acétophénone.

P. substance = 0,6372 ; P. solvant = 29,02, fondant à 18°91 ; abaissement = 0°33 ; d'où : M = 400, l'accord est satisfaisant avec la formule $\text{C}^{22}\text{H}^{18}\text{O}^8$.

Condensation avec l'iodure de zinc-éthyle. — Si, dans l'expérience précédente, on remplace l'iodure de zinc méthyle par son homologue éthylique, on constate que la condensation est plus pares-

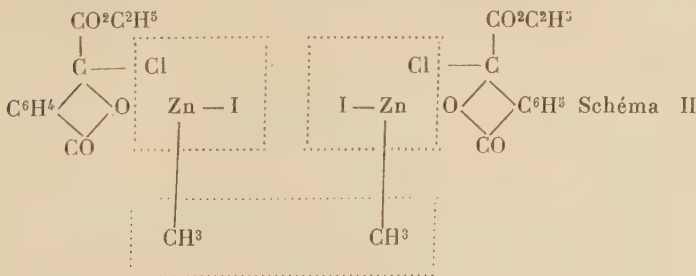
seuse ; il faut chauffer le mélange à 50° pour voir apparaître une réaction décelable au thermomètre et dans les produits on a reconnu l'isomère (B) ⁽¹⁾ qui est par conséquent indépendant de la nature de l'alcoyle lié au Zn, ce qui est bien conforme à notre hypothèse de constitution, mais pas trace de l'isomère (A).

Si maintenant nous cherchons à nous rendre compte du mécanisme de la réaction, d'après ce que nous avons observé, voici comment il semble qu'on puisse raisonner. On peut concevoir, pour rendre compte de la réaction de soudure due au complexe zincique, que celui-ci se décompose simplement, avec retour à l'iodure de méthyle, le zinc prenant le chlore.



Cette hypothèse est infirmée par l'absence d'iodure de méthyle décelable dans notre expérience.

On peut aussi supposer que le chlore remplace l'alcoyle par son affinité pour le zinc, mais au lieu de prendre la place du chlore, ce dernier s'unit à lui-même, cependant que les deux restes phthalide-carboniques en font autant.



⁽¹⁾ La substance isolée ici fondait à 152°, mais son point n'était pas abaissé par mélange intime avec l'isomère (B) de la réaction avec l'iodure de Zn-méthyle ; l'aspect cristallin était identique.

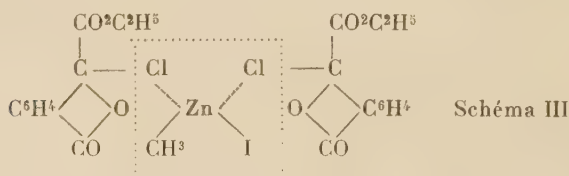
Analyse.

P. substance : 0,0734 ; P. CO² : 0,4066 ; C o/o : 63,95 ; P. H²O 0,0750 ; H o/o : 4,86.

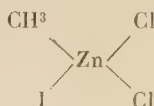
Calculé : C o/o = 64,39 ; H o/o = 4,39.

On voit que dans cette hypothèse il doit se dégager de l'éthane, ce qui semble bien le cas, au moins pour une partie de la réaction ; mais comme nous l'avons dit, le dégagement gazeux paraît faible, et même à la fin de l'introduction d'éther, il ne se produit plus ; il nous semble difficile dès lors d'attribuer au schéma II la représentation complète des phénomènes.

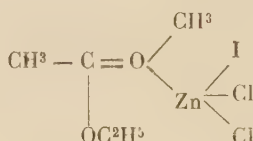
On ne peut guère alors imaginer autre chose que ceci : l'iodure de zinc-méthyle réagit en formant un complexe où le zinc serait tétravalent, complexe lui-même associé à l'acétate d'éthyle, lequel ne distille pas non plus dans notre expérience.



Le complexe zincique intermédiaire ayant pour formule soit :



soit même :



On voit que dans ces diverses conceptions, tantôt une, tantôt deux molécules d'organo-zincique sont nécessaires pour souder ensemble deux molécules d'éther. Il ne nous fut pas possible de pénétrer plus avant dans le mécanisme de la réaction. Il nous suffit d'avoir signalé ce comportement singulier des complexes organo-zinciques, qu'il serait peut-être possible de retrouver et d'étudier sur des substances moins

rares et moins complexes que les éthers chloro-phthalide-carboniques.

Enfin énonçons, seulement, une question qu'il faudrait résoudre, après avoir éclairci le problème précédent : la formation de chacun des isomères (A) et (B) est-elle le privilège d'un mécanisme réactionnel particulier ?

Mais une étude plus approfondie de ces questions nous aurait écarté trop longtemps de notre problème principal relatif aux dérivés de la série phthalonique. Nous y revenons en décrivant maintenant le dédoublement de l'éther biphtalide carbonique.

Essais de saponification de l'éther biphtalide carbonique. —
 1^o Essai sur l'isomère (B) : 2 g. 3 de cette substance sont placés dans un peu d'alcool ; on ajoute 13 cm³ d'une solution de potasse binormale et le mélange est porté à l'ébullition sur un bain-marie ; en quelques instants, les cristaux se dissolvent, cependant que la solution se colore en jaune. On la laisse s'évaporer dans une capsule, on reprend le résidu par un peu d'eau qui le dissout en entier, à l'exception d'un peu de trouble qui est éliminé par filtration. La liqueur acidifiée par un peu de HCl, reste claire ; elle est épuisée à l'éther ; la solution éthérée, séchée sur un peu de sulfate de soude, est évaporée, laissant 2 g. 2 de résidu visqueux. Quant au liquide-mère de l'épuisement, il est évaporé à sec, et le résidu repris par un peu d'alcool absolu, bouillant ; celui-ci, filtré, est évaporé à sec, ne laissant qu'un résidu inappréciable ; le solide lavé à l'alcool est entièrement minéral. Toute la matière organique est donc passée dans l'éther. Celle-ci est entièrement soluble dans l'eau, et possède une réaction fortement acide ; sa solution aqueuse est pourvue de 1 g. 4 de chlorhydrate de semi-carbazide. Au bout de 24 heures, une importante cristallisation s'est déposée : elle est séparée par essorage et le liquide-mère est épuisé à l'éther ; la solution éthérée, soigneusement desséchée sur du sulfate de soude est évaporée à sec ; le résidu (1 g.) a l'aspect caractéristique de l'acide phthalide-carbonique ; des empilements de feuillets cristallins lustrés fondant à 152° après recristallisation dans un mélange d'acétone et d'éther de pétrole ; ce point, qui est bien celui de l'acide phthalide carbonique, n'est pas abaissé par mélange avec des cristaux de ce dernier acide.

Quant à la semi-carbazone (0 g. 75), elle a suffisamment bien été identifiée par le titrage acidimétrique. (Analyse perdue : M trouvé pour 2 fonctions acide : 273 ; calculé : 251). Comme étant celle de l'acide phtalonique, car malgré l'insuffisance de l'acidité (due peut-être à une insuffisante séparation avec l'acide phtalique-carbonique) on reconnaît nettement deux fonctions acide et nous ne pouvons pas avoir affaire à un autre diacide cétonique.

2^o Essai sur l'isomère (A). — Il a été conduit exactement de la même manière que le précédent, et il a donné lieu à des observations identiques.

§ 4. Application des dérivés chlorophtalide-carboniques à l'étude de la série phtalonique. Conclusions sur la constitution de l'acide.

Ces applications nombreuses, peuvent se classer en 3 catégories.

1^o Soit à étudier un dérivé *neutre* de l'acide phtalonique : on peut chercher à le préparer à partir d'un dérivé chlorophtalide carbonique, par remplacement du chlore par un radical convenable. On compare alors les produits de cette synthèse avec le dérivé à l'étude, et cette étude rapprochée du reste des expériences sur le dérivé phtalonique, aidera suivant les cas à prouver soit sa constitution, soit celle du dérivé chlorophtalide carbonique qui a servi à la synthèse.

2^o Au cas où la substance qui est en question, est un dérivé *monoacide*, deux voies sont ouvertes : on peut chercher à le préparer par hydrolyse de la fonction chlorée, dans le dérivé phtalide-carbonique correspondant, soit à chlorer le dérivé phtalonique, et à comparer le produit obtenu, avec le dérivé chloro-phtalide-carbonique lui même : et ici encore, selon les cas c'est ce dernier, ou le dérivé phtalonique, dont la constitution sera précisée.

Nous aurons à appliquer ces méthodes dans les deux cha-

pitres suivants, dont l'un traitera des composés acides et neutres, que l'acide phtalonique forme avec l'aniline, et l'autre des éthers de cet acide, eux-mêmes acides ou neutres.

3° Nous traiterons auparavant dans ce paragraphe, de l'application des dérivés chlorés en question, à l'acide phtalonique lui-même et à son anhydride. Nous avons étudié en détail la préparation du chlorure d'acide chlorophtalide carbonique, à partir de l'anhydride phtalonique. Nous avons vu comment ce chlorure se transformait dans l'acide correspondant puis ce dernier en acide phtalonique. Nous allons maintenant remonter de ce dernier, au chlorure d'acide, par action du chlorure de thionyle ; ce réactif déshydrate une partie (66 o/o) environ de l'acide phtalonique qu'on lui propose, tandis que sur l'autre tiers, il agit comme agent chlorurant

EXPÉRIENCE. — Dans 100 g. de SOCl_2 à l'ébullition à reflux, on introduit par petites quantités, grâce à un large tube en verre muni d'un poussoir, 40 g. d'acide phtalonique bien sec finement pulvérisé. Chaque portion provoque une vive effervescence, et après que tout est introduit, on laisse encore la réaction s'achever pendant 3 heures d'ébullition. Par refroidissement, l'anhydride phtalonique cristallise en abondance en prismes fins associés en lamelles triangulaires, et en pointes de flèches. Sans en tenir compte on soumet le mélange à une évaporation prolongée au bain-marie dans le vide. Puis le résidu, pâteux, est repris par du benzène anhydre, et essoré puis lavé à l'éther dans un courant d'air sec. On a préparé ainsi 20 g. d'anhydride phtalonique d'aspect bien sableux.

Toute la viscosité est passée dans la solution benzénique, laquelle, évaporée laisse 9 g. 5 d'un liquide brun-violet ; on vérifie facilement, en le versant dans de l'alcool, qu'il se transforme entièrement en éther chlorophtalide carbonique.

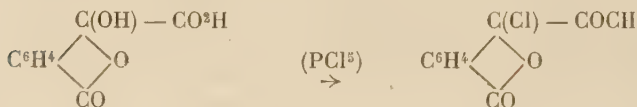
Le rendement en anhydride phtalonique n'est nullement amélioré par l'emploi d'un tiers solvant tel qu'acétate d'éthyle, benzène, etc...

On déduit de cette expérience la méthode de préparation la plus commode, du chlorure d'acide chlorophtalide carbonique : il suffit de traiter l'acide phtalonique sans ménagement par le chlorure thionyle, puis après achèvement de la réaction, de chas-

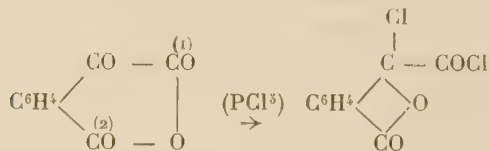
ser par distillation, dans le vide l'excès de SOCl_2 , puis d'achever la chloruration du mélange, en le reprenant par un peu de toluène, et la quantité théoriquement nécessaire de PCl_5 , calculée en supposant que ce mélange est exclusivement de l'anhydride phtalonique.

Remarquons que, si l'on ne tient pas à avoir le chlorure d'acide lui-même mais s'en servir pour préparer quelque dérivé de sa série, il est préférable de faire réagir le chlorure brut et de purifier le dérivé, ce qui est généralement facile, plutôt que de s'attacher à purifier au préalable le chlorure, dont la distillation dans le vide de quelques millimètres, surtout par quantités importantes donne parfois lieu à des décompositions inattendues, source de mécomptes que nous n'avons pu expliquer jusqu'ici. Il faut compter pratiquement que 100 g. d'acide phtalonique, donnent 125 g. de chlorure d'acide brut, après traitement par 200 g. de SOCl_2 (dont on récupère 75 g.) puis par 100 g. de perchlorure de phosphore dans 200 cm^3 de toluène.

Au premier abord, il semble que cette observation doive sans hésitation être rapportée à la forme lactonique de réactivité phtalonique :



Toutefois cette conclusion serait prématurée ; et en fin de compte, nous verrons qu'elle est très peu probable. En effet : rapprochons cette synthèse du chlorure chloro-phtalide-carbonique, de sa préparation par l'anhydride :



Dans ce dernier cas, on est obligé d'admettre que la première chaîne s'est ouverte entre (1) et (2), puisque (1) reste chloré : on peut imaginer la formation d'un chlorure intermé-

$$\begin{array}{c} \text{CO} - \text{COCl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}^6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COCl} \end{array}$$
 diaire cétonique instable C^6H_4 qui se transpose-

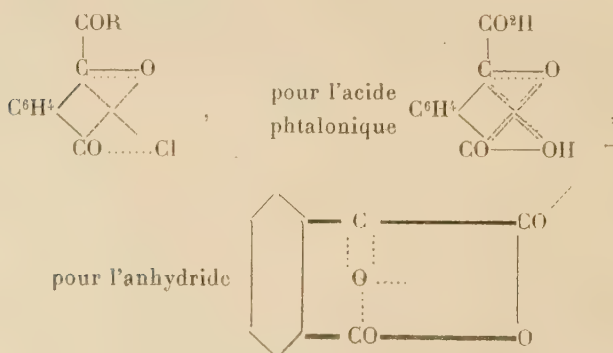
rait aussitôt en chlorure lactonique. Mais si l'acide phtalonique, en présence du SOCl_2 , réagit sous la forme cétonique que nous avons déjà été conduits à lui attribuer comme la plus probable, il doit se former dans ces conditions ce même chlorure instable, conduisant finalement au chlorure lactonique. C'est ce dernier phénomène qui reste seul original, expliquant à la fois, et la migration interne du chaînon oxydrique de l'anhydride, entre un cycle hexagonal et un cycle pentagonal, et la tautométrie *apparente* de l'acide phtalonique (puisque on voit comment ce dernier réagirait comme cétonique, malgré le comportement lactonique de son dérivé).

Cette théorie qui a l'avantage d'accorder et de ramener à une même interprétation ; tous les faits décrits jusqu'ici, suppose seulement, on le voit, cette évolution des structures des molécules, après remplacement des OH acides par des Cl, vers une position, statistique, d'équilibre, correspondant à un minimum du potentiel thermodynamique de l'ensemble, et où les conditions énergétiques de liaisons entre atomes, même après substitution des Cl par d'autres radicaux, manifestent les fonctions chimiques que résume la formule lactonique des dérivés chloro-phtalide-carboniques. Nous sommes donc, selon cette manière de voir, en présence de ce genre de difficultés, que nous avons décrites sous le nom de « méso-mérie. Et notre conception sera justifiée lorsque dans la suite de cet exposé, nous aurons montré que c'est bien là le caractère propre de toutes les substances de la série.

En raisonnant comme il précède, nous avons employé la conception usuelle d'une formule et d'une constitution rigide pour les composés, de même que nous n'avons pas mis en doute la valeur de la formule lactonique du chlorure d'acide chloré que nous avons préparé. Mais nous nous appuierons

sur les considérations développées au chapitre 1^{er}, pour éliminer d'abord comme inutile en stricte logique, l'introduction d'un chlorure cétonique hypothétique, qui ne représente qu'un stade fugitif dans la déformation des molécules au cours du regroupement de leurs parties. Et d'autre part, pour rapporter à la concurrence des capacités affinitaires des radicaux, et à une liberté originale dans la structure géométrique des molécules individuelles, permettant la déformation, ce passage d'un type cétonique de composés, à un type lactonique. Si bien que nous sommes conduits à attendre, selon la nature des substituants des Cl, et pour de nouveaux essais chimiques une diversité, ou peut-être une dualité, de réactivité des dérivés, plus ou moins rapprochée dans son ensemble, d'un type ou de l'autre. Et des formules rigides seront sans doute insuffisantes pour exprimer leurs propriétés.

Dans le sens où nous avons conclu au chapitre premier, nous proposons l'emploi dans notre cas, d'une formule à valences partielles, à condition de les considérer comme indiquant des conditions énergétiques de liaisons, c'est-à-dire comme des affinités soumises à concurrence à l'égal des valences principales ; cette méthode que nous empruntons à Skraup (A., t. CCCCXIX, p. 1) nous conduit, pour les dérivés chlorophthalide-carboniques, au schéma suivant :



Quant à la détermination, *a priori*, de la préférence d'un

composé donné pour un type ou l'autre, dans une réaction qu'on se propose, elle est actuellement prématurée, il nous suffit d'avoir posé son principe, et d'avoir rapporté des expériences où la validité des raisonnements d'affinité variable était incontestable. Il fallait rappeler notre manière de voir sur ce sujet avant d'aborder l'interprétation des expériences plus complexes qui vont suivre.

CHAPITRE VI

DÉRIVÉS ANILIDÉS DE L'ACIDE PHTALONIQUE

Dans le présent chapitre, nous allons étudier quelques composés que donne l'acide phtalinique avec l'aniline. Il était naturel, en effet, de chercher comment la fonction amide se comporterait dans cette série, et quel caractère elle apporterait aux aptitudes réactionnelles du noyau fondamental. Mais tout de suite, il nous est apparu que l'ammoniaque non substituée ne pouvait convenir à cette étude : elle donne aussi bien avec l'acide phtalonique qu'avec l'anhydride, des réactions complexes, d'où l'on ne peut rien isoler de défini. Aussi nous sommes-nous adressé à une amine aromatique qui nous a donné des réactions suffisamment nettes dans l'ensemble.

Nous diviserons cet exposé en trois parties : Dans le paragraphe premier, nous traiterons du dianilide phtalonique, dont l'étude est très simple et la constitution incontestable. Dans le paragraphe 2, nous aborderons les réactions plus compliquées de l'acide phtalonanilique et de ses dérivés. Nous remarquerons aussitôt, que seul est connu le monoanilide de la chaîne latérale phtalonique. Les réactions que nous connaissons jusqu'ici sur l'acide phtalonique ne nous laissent pas d'espoir de pouvoir obtenir celui qui affecterait la fonction acide liée au noyau. Enfin, dans un paragraphe 3, nous compléterons notre connaissance de l'anilide α -chlorophthalide-carbonique.

§ 1^{er}. — Dianilide phthalonique.

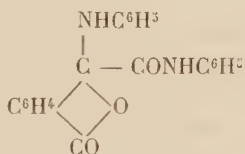
L'anhydride phthalonique, se dissout très rapidement à chaud dans l'aniline en excès, pour se transformer en une substance bien définie dont la formule brute est celle du dianilide de l'acide phthalonique : ce mode de préparation est très pratique, il suffit de chauffer l'anhydride et l'aniline ensemble au bain-marie pendant une 1/2 heure, puis de reprendre la masse à l'acide chlorhydrique très dilué, pour séparer un produit blanc qu'une recristallisation dans l'alcool, le donne bien pur, en grosses tables hexagonales fondant à 217°-218°.

Analyses :

P. subst. = 0,3198 ; V. d'azote H = 757 mm. t. = 22° ; V. = 21 cm³ 83 ; d'où N o/o = 7,91.

P. subst. = 0,1875 ; P. CO² = 0,5045 ; C o/o = 73,40 ; P. H²O = 0,0902 ; H o/o = 5,38 ; calculé pour C²¹H¹⁶O³N² : N o/o = 8,14 — C o/o = 73,4 = H o/o = 4,66 (1).

Cette réaction a été décrite par G. Perkin et Ch. Kuroda qui ont certainement obtenu le même corps que nous, bien qu'ils aient donné f. 206°-208°. Il résulte de nos expériences, qu'il a sans aucun doute la formule de l'anilide α -phényl-amino-phthalide-carbonique.



En effet, il donne une phénylurée avec l'isocyanate de phényle, ce qui caractérise bien une amine secondaire ou primaire. Cette dernière hypothèse, bien peu vraisemblable, est à rejeter en raison des échecs des essais d'acétylation. D'autre part, il est facile de préparer le dianilide, par action

(1) Réf. 2.

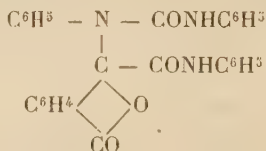
de l'aniline sur l'anilide α -chlorophthalide carbonique. Par cette dernière réaction se trouvent corroborées à la fois les constitutions lactoniques des deux substances. Enfin le dianilide ne donne aucune réaction avec la semi-carbazide, même après un contact très prolongé. Néanmoins, nous lui conserverons le nom porté jusqu'ici : il ne prête pas à l'équivoque, d'après ce que nous verrons, et il est bref.

EXPÉRIENCES : *Action de l'isocyanate de phényle sur le dianilide phtalonique*. — 3 g. de dianilide sont introduits dans un peu de toluène tout à fait sec, maintenu à l'ébullition au bain de sable, puis on y ajoute 1 g. d'isocyanate de phényle : presque tout se dissout. On évapore le toluène dans le vide ; le résidu est repris par un peu de benzène, où il est très soluble, sauf un petit résidu : la liqueur est filtrée puis additionnée d'éther de pétrole, les cristaux qui précipitent sont enfin recristallisés dans du toluène. On obtient finalement un produit blanc fondant sur le bloc à 203°. Ce corps est beaucoup plus soluble dans les carbures que le dianilide et ne saurait être confondu avec lui.

Dosage d'azote :

P. substance = 0,1520 : V. d'azote = 12 cm³ 55 à 757 mm., 14°5 ; N o/o = 9,11 ; calculé pour C²⁸H²¹O⁶N³, N o/o = 9,08.

Ce dosage nous confirme la formule de la phénylurée attendue.



Traitement du dianilide par l'anhydride acétique. — Quelques grammes de dianilide sont maintenus dans de l'anhydride acétique à l'ébullition pendant 8 heures : par refroidissement, du dianilide initial cristallise : le mélange est abandonné à lui-même à froid, pendant 2 semaines sans altération visible. Puis le solide est essoré, et la solution évaporée dans le vide. Le résidu très petit est une pâte solide ; elle se dissout dans l'alcool, mais on ne peut en extraire aucun produit défini, en particulier pas trace d'acétanilide ; le dianilidephtalonique est donc sensiblement inattaquable à l'anhydride acétique.

Action de l'aniline sur l'anilide chlorophthalide carbonique. — 3 g. 7 d'aniline chloré sont dissous dans 30 g. de benzène, avec

2 g. 7 (2 mol. 1/2) d'aniline. Puis le tout est porté à l'ébullition pendant 10 minutes : au refroidissement une abondante cristallisation se produit : le solide est essoré et lavé à l'acide sulfurique très dilué, puis trituré avec une solution de bicarbonate de soude qui ne sépare aucun produit acide. Cristallisé dans l'alcool il fond à 217° ; il n'est pas chloré, et il est en tous points identique au dianilide que nous connaissons.

Dosage d'azote : P. substance = 0 g. 2505 ; V. d'azote : 18 cm³ 8 à 758 mm., 17°5 ; d'où N o/o = 8,62 ; calculé N o/o = 8,14.

Quant à la solution benzénique, elle est agitée avec de l'eau sulfurique puis du bicarbonate de soude qui n'entraîne pas de produits acides. Le benzène évaporé abandonne 1 g. de solide qui n'est que de l'anilide chloré initial.

Le dianilide phtalonique, dont la constitution lactonique ne fait plus de doute possède des propriétés très légèrement acides dues sans doute à la fonction anilide.

Il est neutre au bicarbonate et carbonate de soude mais il se dissout dans la soude d'où il reprécipite inaltéré, quoique sous forme d'un hydrate instable. Nous avons serré de près ce phénomène, pour isoler éventuellement un composé distinct du produit initial. Pour cela nous l'avons dissous (1 g. 7) en le mettant en suspension dans quelques cm³ d'eau, et faisant tomber goutte à goutte de la lessive de potasse à 10 o/o, titrée : la dissolution complète a été atteinte lorsqu'on eut introduit un peu plus d'une molécule de potasse par molécule de l'anilide (3 cm³ 65 de lessive au lieu de 2.9 calculés). La solution a été laissée au bain-marie 8 heures : puis au repos 17 jours. Elle a été acidifiée à 0°, avec agitation et progressivement par la quantité équivalente d'acide chlorhydrique titré. Le produit précipité, brut a été lavé à l'eau distillée, et simplement séché dans le vide. Les analyses montrent que c'est bien le corps initial⁽¹⁾ ; si on le sèche simplement à l'air, on note vers 130°, une fusion accompagnée de décomposition et resolidification : le nouveau solide fond vers 200°. Le produit brut, recristallisé dans l'alcool, donne bien le dianilide f. 217°. On n'avait donc isolé qu'un hydrate instable : lequel n'avait d'ailleurs pas de réaction plus fortement acide que le dianilide initial. Mais aucun traitement alcalin, même brutal, ne nous a permis de saponifier le dianilide, pas plus d'ailleurs

(1) Dosage d'azote : P. subst. = 0,2137 ; V. d'azote à 750,7 16° : 15 cm³ 17. N o/o = 8,16 ; calculé 8,14.

qu'un violent traitement acide. Ce corps apparaît donc comme d'une extrême stabilité.

Nous voyons clairement ce qu'est devenu notre noyau fondamental phtalonique du fait des substitutions anilidées : il s'est constitué en une lactone extrêmement solide, qui va maintenant nous être un point de repère très sûr pour la suite de ces recherches.

§ 2. — Acide phtalonanilique.

L'action de l'aniline sur l'anhydride phtalonique, peut être beaucoup plus ménagée que dans l'expérience du paragraphe premier. Elle conduit alors au mono-anilide phtalonique ou acide phtalonanilique qui a été décrit par Perkin et Kuroda (réf. 3) mais leur méthode est compliquée : voici comment il faut conduire sa préparation : l'anhydride phtalonique pulvérisé, est placé dans un mortier et recouvert de benzène anhydre : puis on lui ajoute en 2 ou 3 fois, suivant l'importance de la quantité à traiter, la moitié de son poids d'aniline (soit en molécules la quantité équivalente + 6 o/o d'excès). Et après chaque addition on triture vivement la masse solide au pilon : elle s'échauffe, augmente beaucoup son volume : on ajoute du benzène autant qu'il faut pour maintenir la consistance de pâte bien liée, et, en quelques minutes la réaction est terminée ; on dilue encore un peu pour avoir une pâte fluide et on l'essore soigneusement ; le benzène entraîne l'excès d'aniline on triture alors le gâteau de cristaux avec un peu d'acide chlorhydrique très étendu, dans une capsule, en chauffant au bain-marie. On élimine ainsi les dernières traces de benzène entraîné dans la vapeur et d'aniline : on essore et on lave plusieurs fois à l'eau sur le filtre.

Si l'on a évité au cours de la réaction tout excès local prolongé d'aniline le produit brut que l'on a maintenant, est entièrement soluble dans le bicarbonate de soude, c'est

de l'acide phtalonanilique presque rigoureusement pur, et le rendement est théorique.

L'acide obtenu est tout à fait insoluble dans l'eau et dans les carbures, plus soluble dans l'acide acétique, et dans l'alcool, où il est commode de le faire recristalliser : on l'obtient en grosses tables hexagonales donnant de vifs reflets colorés, indiquant un indice de réfraction élevé et fondant à 180° .

Une décomposition ne tarde pas alors à altérer l'acide phtalonanilique le transformant en acide phtalanilique et CO^2 (Perkin et Kuroda). Cette substance est franchement acide ; elle se dissout avec effervescence dans le bicarbonate ; mais comme elle est presque insoluble dans l'eau, il serait très difficile de mesurer sa conductibilité en solution et d'en déduire la valeur de son coefficient de dissociation. Remarquons que l'acide précipité de sa solution saline, ne manifeste aucune hydratation. Il est facilement saponifiable, et ne résiste, en milieu aqueux à une action ni des acides ni des alcalis. Conformément à la règle générale, dans l'ouverture de la chaîne fermée de l'anhydride phtalonique par l'aniline, le reste phénylaminé s'est porté sur le carbonyle correspondant à la fonction acide qui dans l'acide est la plus forte (nous savons que c'est celle de la chaîne latérale). Pour le vérifier, nous avons préparé l'acide phtalonanilique à partir de l'acide phtalonique, à l'aide de l'isocyanate de phényle : dans ces conditions, même en présence d'un grand excès d'isocyanate, une seule fonction acide s'amidifie et ce ne peut être que la plus forte.

EXPÉRIENCE. — 5 g. d'acide phtalonique sont mis en suspension dans 200 cm³ d'éther anhydre, contenant 3 g. d'isocyanate de phényle (soit à l'acide dans la proportion de 1 molécule + 25 o/o) ; tout finit bientôt par se dissoudre. Au bout de deux jours, les parois du récipient sont tapissées de cristaux ayant entièrement l'aspect de l'acide phtalonanilique. On ajoute alors un franc excès d'isocyanate, mais l'aspect du premier dépôt ne se modifie pas après un contact prolongé. Ces cristaux sont alors recueillis

5 g. 5 et repris par du bicarbonate de soude, qui permet de séparer un peu de diphénylurée. L'acide reprécipité de la solution bicarbonatée, est de l'acide phtalonanilique pur.

Analyses :

Combustion : P. subst. : 0,2767 : P. CO_2 = 0,6762, C o/o = 66,67 : PH_2O = 0,1436, H o/o = 4,59 ; calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{11}\text{O}^4\text{N}$, C o/o = 66,91, H o/o = 4,12.

Azote : P. subst. : 0,4160 : N acide = 20 cm³ 18 à 752,7 à 20°5 d'où N o/o = 5,33 ; calculé N o/o = 5,6.

Afin de déterminer la constitution de cette substance nous nous sommes adressé :

- a) à l'action de l'aniline.
- b) à l'action du chlorure de thionyle.
- c) aux réactifs habituels de la cétone : semi-carbazide et hydroxylamine (¹).

A. — Action de l'aniline.

Action de l'aniline sur l'acide phtalonanilique en solution alcoolique. — EXPÉRIENCE : 11 g. 5 d'acide phtalonanilique sont dissous dans la quantité juste suffisante (50 g.) d'alcool absolu bouillant. Puis on ajoute 4 g. d'aniline et l'on continue l'ébullition à reflux pendant 1 heure et demie. La solution claire est laissée au repos 18 heures ; au bout de ce temps, le mélange est entièrement pris en gelée transparente, au sein de laquelle se sont développés de gros cristaux en formes hexagonales f. 217°.

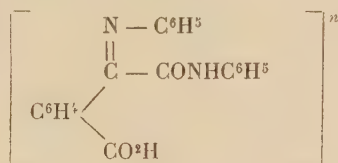
Mais on peut néanmoins essorer ce mélange, très lentement, sur un Büchner ; la gelée se dégonfle peu à peu, et il finit par rester sur le filtre, à côté des gros cristaux, un résidu extrêmement petit, d'aspect amorphe. La solution filtrée est évaporée à sec et le résidu repris avec l'eau faiblement chlorhydrique, essoré à nouveau, et repris cette fois au bicarbonate de soude qui en dissout une partie avec effervescence, et laisse une fraction neutre. La solution bicarbonatée acidifiée, abandonne environ 5 g. d'acide phtalonanilique initial. La réaction a donc été incomplète.

(¹) Nous avons essayé aussi les réactifs d'acétylation, chlorure d'acétyle et anhydride acétique ; mais il ne provoquent que des résinifications.

Le résidu neutre (4 g.) est constitué par du *dianilide phtalonique* f. 217°.

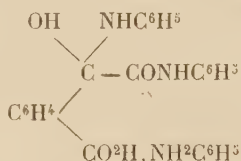
Revenons au produit qui est resté de l'essorage du mélange réactionnel : pour séparer les gros cristaux, qui sont encore une fraction de dianilide, du produit amorphe qui les entoure, il suffit de tout reprendre par le bicarbonate de soude, qui dissout le produit amorphe avec une vive effervescence c'est donc un acide, mais il est impossible d'en obtenir un échantillon défini : il se dissout lentement, dans l'eau l'alcool, l'acide acétique, et donne des gelées, qui se présentent au microscope sous l'aspect d'un assemblage de cellules sphériques : sur une plaque poreuse elles se dégonflent lentement laissant des écailles amorphes.

Nous avons cherché à nous rendre compte de sa composition par une analyse, quelque peu définie que soit une pareille opération : nous avons trouvé N o/o = 8. Ce chiffre correspond bien à ce que donnerait la phénylimine de l'acide phthalonanilique (N o/o = 8,14) l'acidité du produit est bien d'accord avec cette hypothèse ; mais l'état colloïdal oblige à supposer qu'il s'agit d'un polymère :



D'ailleurs nous avons recueilli en tout 0 g. 5 de ce produit, qui provient d'une réaction tout à fait accessoire ; néanmoins il est intéressant de l'avoir rencontré. La formation d'un produit acide dans la réaction de l'aniline et de l'acide phthalonanilique, montre que ce dernier peut se comporter dans ces conditions suivant le type cétonique. Mais dans une très faible proportion, le phénomène de beaucoup le plus important étant une *réaction lactonique*. La formation de dianilide partir de l'acide phthalonanilique, se produit d'ailleurs dans d'autres conditions, qu'il est intéressant de

noter : d'abord, on peut en rencontrer dans la réaction même qui sert à préparer l'acide phtalonanilique : si l'on met un excès d'aniline, ou si l'on permet un excès local de base, pendant un temps notable, on trouve dans le produit brut une fraction refusée par le bicarbonate de soude, et qui est le dianilide ; mais sa formation dépend aussi de la manière dont on opère : Perkin et Kuroda ont montré que si l'on traite à froid l'anhydride phtalonique par un très grand excès d'aniline on peut isoler un composé formé d'une molécule d'acide phtalonanilique + 2 molécules d'aniline — H²O. Ils lui ont donné la formule d'un produit d'addition



à structure homophtalique. Ce corps est très instable, et en solution chaude il se dédouble en acide phtalonanilique et aniline. Comme la réaction inverse ne paraît pas se faire, nous considérerons ce corps comme intermédiaire entre l'anhydride et l'acide phtalonanilique, et formé par addition sur la fonction cétone de l'anhydride, ce qui est bien d'accord avec nos résultats antérieurs, et nous ne lui attribuerons aucune importance comme argument en faveur de la constitution cétonique de l'acide phtalonanilique lui-même. Pour en finir avec ces produits d'addition, rappelons que (D. R. P. 97.241) l'on a décrit une substance qui se forme quand on agite l'acide phtalonique en solution aqueuse, avec de l'aniline, sous le nom d'anile-phtalonate d'aniline :

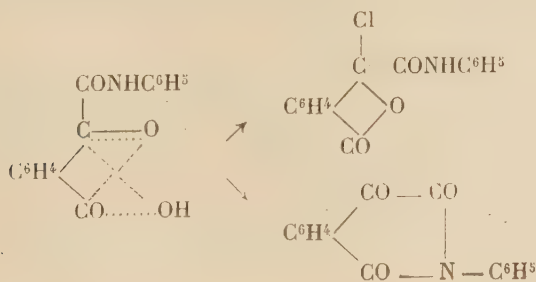


substance qui paraît pouvoir être plutôt identifiée avec la précédente. Voici maintenant une curieuse expérience qui, montre bien la sensibilité de la molécule phtalonanilique ; quand on le chauffe au bain-marie en solution dans l'acide

acétique étendu à 60 o/o avec très peu d'acide chlorhydrique (par exemple molécule pour molécule) il se forme du dianilide; on imagine aussitôt le rôle de catalyseur qu'a joué l'acide chlorhydrique, dans le transport de la base d'une molécule à l'autre. On saisit ainsi une cause peut-être générale, d'altération de l'acide phtalonanilique.

B. Action du chlorure de thionyle.

Il nous faut maintenant appliquer au problème de sa constitution, ses relations avec l'anilide chlorophtalide-carbonique. Le premier fait est l'hydrolyse très aisée de cet anilide par les alcalis, pour donner l'acide phtalonanilique; néanmoins, nous n'attacherons pas grande signification à ces réactions en milieu aqueux, où des phénomènes d'ionisation et d'hydratation, peuvent modifier à notre insu, le noyau fondamental entre les deux termes extrêmes. Mais la réaction inverse est plus probante. Elle s'effectue sous l'influence du chlorure de thionyle, à chaud; mais ce n'est pas le seul résultat de la réaction, qui comprend aussi une déshydratation de l'acide phtalonanilique en N-phénylphtalonimide, cette dernière substance néanmoins en bien moindre quantité. Ce résultat décisif confirme tout ce que nous avons vu jusqu'ici, et nous permet de conclure que la constitution de l'acide phtalonanilique est intermédiaire entre le type lactonique et le type cétonique mais bien plus rapproché du premier que du second. Avec nos notations, nous écrivons sa formule ainsi que le schéma de la réaction précédente :



EXPÉRIENCES. — 5 g. d'acide phtalonanilique bien sec et pulvérisé, sont mis en suspension dans un peu de benzène bouillant : on ajoute ensuite peu à peu, 3 g. 5 de chlorure de thionyle (soit dans la proportion de 1 molécule + 50 o/o d'excès par molécule d'acide) dilué dans un peu de benzène. On cesse le chauffage quand la solution est homogène et que le dégagement gazeux a cessé. On évapore dans le vide, et on reprend le résidu visqueux par un peu d'alcool. Des cristaux se déposent (*a* : 1 g.) ; ils sont essorés et le filtrat abandonné à l'évaporation à l'air, laisse déposer environ 2 g. de cristaux (*b*). Après séparation le liquide-mère ne laisse plus qu'une colle malpropre, à odeur chlorée et sulfurée, d'où le carbonate de soude n'extraît pas d'acide phtalonanilique. La réaction a donc été complète et complexe. Les cristaux (*b*) sont aussitôt reconnus comme étant de l'anilide chloré (f. 137°, le mélange des deux corps fond au même point).

Quant aux cristaux (*a*), ils appartiennent à une nouvelle espèce chimique neutre ne contenant pas de chlore. Très peu soluble dans l'alcool, beaucoup plus dans les carbures, elle est cristallisée sous forme de très fines aiguilles, fondant, quand elles sont bien pures, à 218°5. Les analyses s'accordent suffisamment bien avec la formule de N-phénylphthalonimide.

Azote : P. subst. = 0 g. 2353. V. d'azote : 12 cm³ 2 à 20°5, 766 mm. d'où N o/o = 5,79 ; calculé pour C¹³H⁹O³N, N o/o = 5,58.

Combustion : P. subst. = 0 g. 1507. P. CO² : 0,4001, d'où C o/o = 72,43 ; P. H²O = 0,0542 ; H o/o = 4,02 ; calculé C o/o = 71,72 H o/o = 3,59.

Quand on effectue la réaction sans aucun solvant autre que le chlorure de thionyle, on obtient moins d'amide. Enfin à froid, le réactif attaque vivement l'acide phalonanilique, mais il est impossible d'extraire aucun produit défini de la résine visqueuse qui en résulte.

Nous retrouverons la phénylimide au paragraphe 3.

C. — Action des réactifs azotés de la fonction cétone.

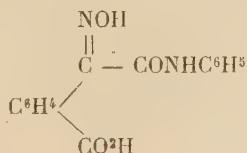
1) *Action de l'hydroxylamine.* — L'action de ce réactif sur l'acide phtalonanilique est extrêmement complexe et varie considérablement suivant les conditions de l'expérience. Nous avons dû renoncer à en éclaircir tous les détails. Mais elle nous a conduit à confirmer dans l'ensemble nos conclusions précédentes relatives à la constitution de l'acide phtalonanilique.

Les expériences les plus nettes sont celles où l'on fait réagir l'hydroxylamine libre sur l'acide phtalonique dissous en solution alcoolique. Le milieu est homogène d'un bout à l'autre de la réaction et les conditions sont bien définies : nous allons voir que le résultat est loin d'être simple :

53 g. d'acide phtalonique très pur sont mis en suspension dans 100 g. d'alcool ; on ajoute à ce mélange à l'ébullition, une solution de 13 g. 1 de chlorhydrate d'hydroxylamine (soit exactement une molécule pour une d'acide) neutralisé par 13 g. 1 de CO_2K^2 , dans 24 g. d'eau. Il se produit une vive réaction et tout se dissout : on prolonge l'ébullition pendant une demi-heure ; puis on laisse refroidir ; des cristaux se déposent, mais lentement ; il faut compter 12 heures pour le dépôt complet de cette fraction cristalline (a) qui représente en tout 33 g. la solution-mère est évaporée à sec et il reste un résidu visqueux qui est repris à l'alcool absolu pour séparer les sels minéraux. Finalement on obtient un résidu organique d'environ 20 g. (b).

Ni l'une ni l'autre des deux fractions, n'abandonne, dans une reprise au bicarbonate de soude, de produits acides provoquant la moindre effervescence. D'où ces deux conclusions : 1^o la réaction a été complète.

2^o elle n'a donné nulle part de produit à réaction acide appréciable, par conséquent, en particulier pas de cétoxime normale :



Pour étudier la fraction de premier dépôt, nous l'avons soumise à des cristallisations très lentes dans l'alcool : la 3^e série de fractions seulement nous a permis de reconnaître une dissemblance dans les cristaux déposés : la fraction de tête de cette 3^e série, se compose en effet de longues et grosses aiguilles fondant nettement à 166°, portant des touffes d'aiguilles beaucoup plus fines et courtes, qui forment l'essentiel des autres fractions, et qui fondent avec décomposition à une température, mal définie, voisine de 180°. Cette première séparation a permis de reconnaître une propriété du corps, f. 166°, qui est son extrême solubilité dans l'acétone : les fractions sont donc agitées à froid avec ce solvant, et débarrassées ainsi de la plus grande partie de ce produit : on en recueille 11 g. dans la solution acétonique. Le résidu (*b*) est lavé aussi à l'acétone qui entraîne 6 g. de produit analogue au précédent quoique moins propre ; après ce lavage, la fraction (*b*) s'est montrée inutilisable : les cristallisations fractionnées n'ont permis de rien extraire de défini, elles étaient d'ailleurs rendues très difficiles par la présence d'une substance colloïdale, neutre, impossible à éliminer.

Nous avons rejeté ce résidu final.

Quant aux fractions du dépôt (*b*), elles paraissent homogènes après leur lavage à l'acétone. Mais pour surveiller la purification du produit, en l'absence d'un point de fusion précis, nous n'avons eu pour critérium que les résultats analytiques : dosage d'azote après le lavage précédent à l'acétone, puis recristallisation dans l'alcool, et ensuite dans l'acide acétique étendu à 70 o/o ; nous sommes parvenus à des chiffres analytiques fixes, qui s'accordent bien avec ce que donne la formule de l'oxime phtalonnique.

Azote : P. subst. : 0,2353 ; V. d'azote = 20 cm³ 45 à 21°6, 766 mm.

D'où : N o/o = 9,865 ; calculé pour C¹⁵O⁴H¹²N² ; N o/o = 9,87.

Quant au produit entraîné par l'acétone, il a un point de fusion très net 168°, qui ne varie pas après 3 recristallisations dans l'alcool, dont 2 lentes et une dernière troublée ; on en obtient des prismes de 1 cm. de long. Dans l'acide acétique, on observe la cristallisation en minces feuillets triangulaires ou hexagonaux. Nous avons donc reconnu deux corps définis, dont l'ensemble isolable correspond à

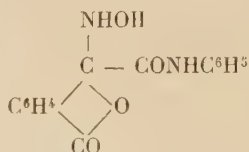
environ les deux tiers de l'acide initial ; mais de ces deux corps, l'oxime est en notable majorité.

Nous allons les étudier en détail.

1° *Oxime*. — On voit immédiatement qu'on ne peut entendre sous ce nom une cétoxime normale, à fonction acide : en effet la substance ne donne aucune effervescence avec le bicarbonate de soude ; il est vrai qu'elle manifeste une faible acidité : elle se dissout entièrement dans la potasse diluée, partiellement dans le carbonate de soude, et aussi très légèrement dans le bicarbonate mais même de l'eau agitée avec cette substance précipite par acidification : il est plus exact de dire que sa solubilité dans l'eau, qui est très faible à la neutralité, varie avec la réaction du milieu, elle diminue ou augmente avec l'exposant d'H de la solution ; ceci est l'indice d'une dissociation, mais on voit que son coefficient doit être extrêmement petit. Lorsqu'on acidifie avec précautions, la solution alcaline, la substance qui précipite, séchée à l'air et passée à l'étuve à 100°, même pendant longtemps, a gagné une molécule d'eau ; elle n'est d'ailleurs pas plus acide que le produit initial ; cette eau est perdue par recristallisation dans l'alcool.

Nous concluons de cela que l'oxime phtalonanilique n'a pas une formule cétonique ; l'acidité qu'on met en évidence, étant sans doute, comme celle du dianilide phtalonique, due à la fonction anilide. Pour nous fixer sur la constitution de l'oxime, nous avons cherché à le dédoubler par l'acide chlorhydrique ; lorsqu'on la chauffe au bain-marie avec un peu de ce réactif concentré, on observe soudain une rapide réaction accompagnée d'un dégagement gazeux ; il se forme une précipitation d'acide phtalique (reconnu à la formation d'anhydride f. 115°, et au titrage acidimétrique) : l'acide chlorhydrique-mère a retenu de l'aniline et de l'ammoniaque qu'on retrouve aisément à l'alcalinisation de la solution ; mais la liqueur de Fehling n'indique aucune trace d'hydroxylamine libre.

Nous retrouvons bien ainsi le mode caractéristique de décomposition que nous avons appris à connaître grâce aux oximes phtaloniques. Et il n'y a aucun doute que l'oxime actuelle est leur homologue anilidé, et comme il n'est pas cétonique, il reste comme seule hypothèse possible, que notre substance est l'anilide α -hydroxylamino-phtalide-carbonique.



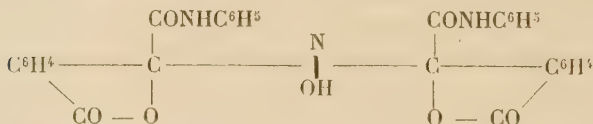
La saponification de l'anilide par HCl, donnerait naissance à une oxime lactonique, de l'acide phtalonique si la transposition ne disloquait immédiatement la molécule.

2° *Substance f. 168°*. — Quoique plus facile à définir physiquement que l'oxime précédente, à cause de son point de fusion, elle est plus difficile à formuler. Les analyses, en effet, donnent :

Azote : P. = 0,2235; Vol. = 15 cm³ g³ à 11°7, 769 mm.; N o/o = 8,51.

Combustion : P. = 0,1747; P. CO² = 0,4316; C o/o = 67,40; P. H²O = 0,0640; H o/o = 4,10.

Le seul moyen d'accorder ces chiffres est de supposer à notre substance un poids moléculaire élevé, et de la dériver d'une molécule d'hydroxylamine et deux d'acide phtalonanilique, par exemple, d'après la formule :

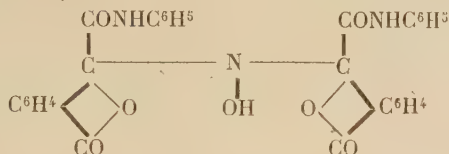


Calculé : N o/o = 8,72, C o/o = 67,6, H o/o = 3,75.

Cette substance est extrêmement stable. Elle résiste sans altération notable à l'action prolongée des acides, des alcalis, de l'anhydride acétique, du chlorure de thionyle. Le seul

moyen de la désagréger, est le traitement à l'acide chlorhydrique en tube scellé à 150°; on obtient de l'aniline, de l'ammoniaque, du gaz carbonique et de l'acide phtalique.

Sans doute peut paraître surprenante une si faible réactivité chez un corps oxhydrilé; toutefois il est possible que les substitutions l'expliquent, et peut-être faut-il en chercher la raison dans la très faible capacité affinitaire du reste carbanilidophtalidyl



Voici quelques expériences complémentaires qui vont nous permettre de prendre un contact plus étroit avec cette action de l'hydroxylamine sur l'acide phtalonanilique.

1° En solution aqueuse, l'hydroxylamine réagit très rapidement sur l'acide phtalonanilique en suspension en quantité moléculaire : le milieu n'étant pas homogène, ces conditions ne sont pas bien définies, il se forme de l'oxime précédente, de la substance f. 168°, et aussi quoique très peu de l'aniline de l'ammoniaque et du gaz carbonique, signe sans doute d'une décomposition analogue à celle de l'oxime en milieu chlorhydrique, pourtant elle ne provient pas de cette dernière, qui est très stable dans les conditions de milieu précédent.

2° L'oxime chauffée en solution alcoolique avec l'acide phtalonanilique semble s'y combiner, car on ne retrouve plus de cet acide après réaction : mais une substance neutre, et il est impossible d'isoler, à cause des points de fusion inexistant, aucun produit défini : mais il ne contient pas trace de la substance f. 168°. Celle-ci, si tant est qu'elle a bien la constitution que nous proposons pour elle, ne résulterait pas d'une réaction secondaire de l'oxime sur l'acide phtalonanilique.

3° Si l'on emploie dans la même réaction, un excès (4 molécules) d'hydroxylamine, on ne trouve de substance f. 168°, mais les produits de la réaction semblent très compliqués et il se sépare bien plus d'aniline que dans le premier cas.

4° Si, au contraire, on met un excès d'acide phtalonanilique (2 molécules pour 1 d'hydroxylamine) et si l'on maintient le mélange au bain marie pendant 6 heures on ne retrouve plus d'oxime, mais de la substance f. 168°. Cette expérience est bien d'accord avec notre hypothèse sur sa constitution. Mais on isole un autre corps neutre, assez facile à séparer du précédent, grâce à la différence de solubilité dans l'acétone ; il fond à 204°. Nous allons le retrouver dans l'expérience suivante :

5° 2 g. d'acide phtalonanilique, sont dissous au bain-marie dans 15 g. d'acide acétique à 60 o/o en volume ; on ajoute 0 g. 7 de chlorhydrate d'hydroxylamine, (soit dans la proportion d'une molécule + 15 o/o pour une d'acide phtalonanilique) ; on laisse la réaction se prolonger pendant 1 heure : on observe un dégagement gazeux. Puis-on évapore le solvant au bain-marie dans le vide, et l'on reprend le résidu par une solution de bicarbonate de soude : celle-ci ne laisse rien précipiter par acidification : le produit neutre qu'elle a refusé (1 g.) est recristallisé dans un mélange d'acide acétique et d'eau : on reconnaît qu'il était homogène et on l'obtient en belles aiguilles blanches (fondant à 206° sur le bloc, 203° sur le mercure), sans se décomposer, mais en se sublimant rapidement.

Analyses :

Azote : P. = 0,1541 ; V. = 9 cm³ à 18°5, 756 mm. ; N o/o = 6,77.

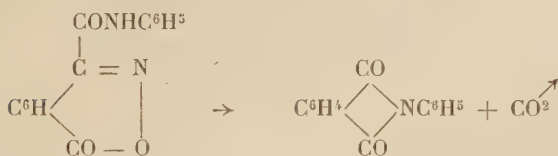
Combustion : P. = 0,1743 ; P.CO² = 0,4753 ; C o/o = 74,4 ;
P.H²O = 8,068 ; H o/o = 4,37.

Calculé : C¹⁴H³O²N ; N o/o = 6,3 ; C o/o = 75,3 ; H o/o = 4,0.

Ces résultats analytiques s'accordent assez bien (1) avec la

(1) Eu égard à la très petite quantité dont nous disposions, ce qui ne nous a permis qu'une purification très sommaire.

formule du phtalanile (N-phénylphtalimide) et les propriétés observées sont bien les siennes. Cette réaction, encore un peu vague parce que le rendement en phtalanile ne dépasse guère 50 o/o, est néanmoins tout à fait suggestive : en effet, nous sommes en présence d'une réaction de transposition, qui appartient à un type déjà rencontré plusieurs fois, mais qui affecte ici un aspect caractéristique : le milieu où nous opérons, n'ayant aucune propriété déshydratante, nous devons supposer que la substance avant transposition, avait le même degré de déshydratation que la phtalanile, ce qui dans la famille des dérivés hydroxylaminés de l'acide phtalonanilique, n'appartient qu'à une anhydroxime, qu'on ne peut concevoir autrement que sous forme cétonique :



Ainsi nous croyons saisir ici un tout nouveau mode d'action de l'hydroxylamine, envers laquelle l'acide phtalonanilique réagirait sous forme cétonique. Or cette expérience, et déjà la précédente, montrent clairement à quelle influence il faut attribuer ce changement de comportement : à l'acidité du milieu. Et nous retrouvons un nouvel exemple de l'influence de l'exposant d'hydrogène, constaté naguère à propos des oximes de l'acide phtalonique.

§ 2. — Action de la semi-carbazide.

Cette action est beaucoup plus difficile à étudier que la précédente. D'abord parce qu'elle est bien plus complexe, ensuite parce que les substances que l'on croit isoler s'altèrent

au cours des purifications, sans doute par suite de la sensibilité de la chaîne carbamino-hydrazinique ; enfin parce qu'il ne se présente aucun produit ayant un point de fusion défini : l'analyse est le seul moyen de conduire les séparations et il en résulte de grandes difficultés pratiques.

Aussi malgré un long travail, n'avons-nous que des résultats insignifiants à enregistrer : néanmoins ils viennent en confirmation des précédents.

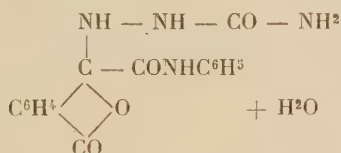
Les réactions en milieu alcoolique, donnent un produit qui a une apparence cristalline homogène, mais dont il est impossible, même après des recristallisations répétées, de préparer deux échantillons donnant mêmes résultats analytiques ; dans l'ensemble, ces résultats sont éloignés de ceux que donnerait une semi-carbazone normale ; mais il y a plus : le produit contient de l'alcool décelable au dosage Zeisel, mais qui ne se trouve en proportion ni constante, ni correspondant à aucune hypothèse vraisemblable ; repris par l'eau, il semble perdre son alcool, mais gagner de l'eau. Une solution alcoolique, évaporée dans le vide, laisse d'abord une colle visqueuse. Mais si l'on prolonge la dessiccation au bain-marie, on finit par obtenir une masse solide spongieuse formée d'écailles amorphes : tous ces phénomènes paraissent indiquer un état partiellement colloïdal qui laisse peu d'espoir d'obtenir un corps défini.

Les réactions en milieu aqueux, donnent une substance qui paraît identique à la précédente ; et nous noterons seulement que ces produits sont neutres. Seule la réaction en milieu acétique, avec la semi-carbazide libre conduit à quelques conclusions nettes :

EXPÉRIENCE : 5 g. d'acide phtalonanilique sont dissous dans un peu d'acide acétique à environ 65 o/o, au bain-marie bouillant ; on ajoute 2 g. 7 d'acétate de soude puis 2 g. 2 de chlorhydrate de semi-carbazide. Au bout d'une demi-heure de chauffage, on évapore au bain-marie dans le vide, et on

reprend le résidu au carbonate de soude qui entraîne un peu de produits acides. Le produit non dissous est pâteux ; on le lave à l'eau en le triturant dans une capsule, puis on le reprend par un peu d'acide chlorhydrique très dilué : la pâte se résout en un solide bien sableux.

Ce solide est recristallisé dans l'acide acétique : il donne de petits cristaux fondant avec décomposition vers 180° ; il est neutre, mais se dissout dans la soude, d'où il semble précipiter semblable à lui-même et en tout cas, sans avoir gagné d'acidité plus forte : les analyses sont à peu près d'accord avec la formule de la semi-carbazone normale + une molécule d'eau : toutefois il n'accuse aucune perte à l'étuve. L'absence de fonction acide ne permet qu'une formule lactonique.



c'est l'anilide (α -semi-carbazido)-phtalide-carbonique, quant à la faible acidité, et l'hydratation, nous les rapporterons comme d'ordinaire à la fonction anilide.

b) Quant au produit acide, recristallisé dans l'acide acétique, en donnant de petits cristaux ne fondant avec décomposition qu'à une température élevée (250°) mais l'analyse :

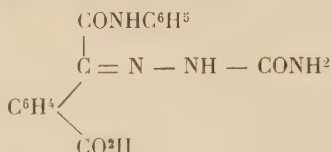
Azote : P. = 0,0894 ; V = 11 cm³ 6 à 761 mm., 21° ; N o/o = 14,64.

(Calculé pour : une molécule de semi-carbazone + $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{H}$; N o/o = 14,52).

tout en manifestant nettement qu'il s'agit d'un dérivé de la semi-carbazide ne permet guère d'hypothèse précise.

On voit qu'il n'y a guère lieu d'espérer plus ample enseignement de ces réactions, nous n'en retiendrons que ce résultat : nous avons reconnu la formation très probable d'un

produit de constitution lactonique, et peut être aussi la trace d'une véritable céto-semi-carbazoné :

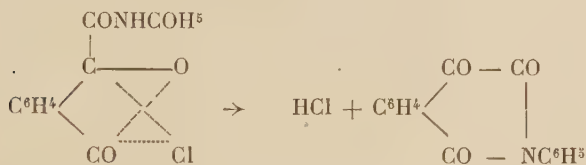


Nous concluons donc de ces recherches sur les dérivés azotés de la fonction cétone, qu'elles confirment pleinement le schéma donné page 149 pour l'acide phtalonanilique: l'anilidation du carboxyle le plus fort, dans l'acide phtalonique, a pour effet d'accentuer nettement l'aptitude du noyau fondamental, à des réactions du type lactonique, en laissant place, dans une faible mesure presque toujours décelable, au type cétonique; et la substitution de la fonction acide restante par un reste aminé secondaire, fortifie définitivement la lactone, et donne à l'ensemble de la molécule une grande stabilité, signe d'une répartition bien régulière et complète des capacités affinitaires des divers radicaux. Quand à la substitution hydroxylaminée, elle présente une physionomie particulière, apportant avec elle une tendance à des transpositions, qui lui a bien souvent été reconnue dans cette série.

§ 3. — Conclusions sur l'anilide chloro-phtalide-carbonique.

Nous avons vu comment la filiation de cet anilide, à la série chloro-phtalide-carbonique; la faible mobilité de son chlore; et enfin sa réaction lente sur l'anilide, donnant le composé le plus nettement lactonique que nous ait apporté notre étude des dérivés phtaloniques, nous avaient conduits à accepter comme très probable sa constitution d' α -chloro-lactone. Nous allons voir qu'il n'en est rien. Seules nos concep-

tions dynamiques des substances « mésomères », permet d'interpréter le résultat suivant : traité par la pyridine, en solution alcoolique, dans les mêmes conditions où l'aniline n'avait provoqué qu'une substitution, l'anilide chloro-phthalide-carbonique perd HCl, et par cyclisation donne la N-phényl-phthalonimide : notre schéma permet de traduire ce passage à une *réactivité* cétonique, dans un cas où d'ailleurs, une réaction lactonique était inconcevable.



Mais ce fait nous semble intéressant à plus d'un égard : reportons-nous pour cela à l'interprétation usuelle de la tautométrie : on imagine que l'anilide en question peut exister sous deux formes en équilibre : mais comment concevoir dans ce cas, qu'en présence d'aniline, une forme chlorure d'acide ne se manifeste pas par une cyclisation analogue à celle qu'on observe avec la pyridine, ou par un dianilide cétonique. En toute hypothèse il reste singulier que la cyclisation ne se produise pas avec l'aniline, et peut-être faut-il en rechercher la raison dans des aptitudes additives de l'amine primaire, c'est-à-dire à des conditions de structure, là où les conditions d'affinité d'une cyclisation paraissent bien les mêmes que pour la pyridine. Mais il paraît très probable que dans notre cas, l'hypothèse d'un mélange d'isomères ne puisse pas être conservé. Dans l'ordre des explications que l'on donne habituellement de ces faits, par une mobilité des atomes migrants entre les formes tautomères, remarquons aussi que, sans conteste, il faudrait ici admettre la mobilité de l'atome de chlore, dont nous avons vu qu'elle était encore mise en doute.

Nous appliquerons ici encore, ce que nous avons dit plu-

sieurs fois : l'anilide chloré, à notre avis, n'a pas une formule rigide, cétonique ou lactonique. Son individualité substantielle tient à une répartition des affinités échangées entre groupes d'atomes ; si Cl vient à être remplacé par $\text{NH.C}^6\text{H}_5$, la seule répartition (statistique) nouvelle possible est celle qui fait apparaître les caractères du dianilide lactonique, et les fonctions chimiques d'une α -anilino-lactone.

Et notons pour terminer, que d'après les définitions précises que nous avons données au chapitre premier, nous ne rencontrons pas ici à proprement parler de tautomérie, c'est-à-dire de dualité de réponse à un même test, mais une difficulté d'ordre systématique, tenant de ce que nous avons appelé mésomérie.

C'est à cette idée que se rattachent les faits observés à propos de l'acide phtalonanilique : le seul exemple de tautomérie, au sens propre du mot, que nous ayons rencontré jusqu'ici, est la réaction de l'acide phtalonanilique sur l'aniline, où l'on décèle une trace de substitution cétonique. Ce sera le seul que nous ayons noté au cours de nos recherches.

CHAPITRE VII

LES ÉTHERS PHTALONIQUES

§ 1^{er}. — Généralités.

L'éthérification de l'acide phtalonique conduit à un éther-acide et deux éthers neutres. L'éther-acide, comme nous le verrons, correspond à l'éthérification de la fonction acide la plus forte ; celui qui aurait la constitution inverse est inconnu, et il ne semble pas pouvoir être préparé par aucune des voies que nous permet d'imaginer jusqu'ici notre connaissance de l'acide phtalonique.

Avant d'exposer les résultats nouveaux que nous avons apportés, nous retracerons brièvement les expériences fondamentales de Wegsscheider et Glogau (*loc. cit.*, ch. 1^{er}, § 1^{er}) qui ont très soigneusement étudié l'éthérification de l'acide phtalonique. Celui-ci s'éthérifie directement par ébullition avec l'alcool méthylique et donne avec un bon rendement l'acide éther-phtalonique, où la fonction la plus forte est éthérifiée. Si l'on ajoute à l'alcool des quantités progressivement croissantes d'acide chlorhydrique, on voit apparaître des produits neutres dont la proportion augmente très lentement au début et ne devient prédominante que lorsqu'on éthérifie l'acide phtalonique dans l'alcool méthylique saturé de HCl à froid. L'éther neutre ainsi obtenu peut être soumis à une cristallisation fractionnée, très pénible il est vrai, où l'on sépare nettement, d'une part, un corps bien défini, f. 66° ; d'autre part, une fraction dont le point de fusion, bien précis, ne peut être au-dessus de 42°. Néanmoins,

les auteurs y voient deux espèces cristallines distinctes, de propriétés chimiques d'ailleurs en tout point identiques, et ils n'ont pu réussir à éclaircir le problème de cette isomérisie. La demi-saponification de ces éthers neutres redonne l'acide-éther précédent, contrairement à la règle, que dans un diacide, le carboxyle le plus difficile à éthérifier est aussi le dernier saponifié. Enfin, parmi leurs essais d'application d'autres méthodes pour l'éthérification, nous retiendrons surtout celui qui leur a donné un éther f. 66° parfaitement homogène par action de CH_3I sur le phtalonate d'argent.

Nous nous sommes bornés, comme eux, à étudier l'éthérification méthylrique, les éthers éthyliques n'ayant aucune chance d'être plus faciles à faire cristalliser que les précédents. Nous espérons, en reprenant l'étude au point de vue de la tautomérisie cétolactonique, découvrir de nouvelles propriétés de ces éthers, et parvenir à des règles générales concernant leur constitution et leur comportement chimique, et les faits ont répondu à notre attente, bien qu'ils ne nous permettent pas d'expliquer entièrement les difficultés qu'ont rencontrées les auteurs précités.

§ 2. — Acide-éther phtalonique.

Les modes de préparation de Wegscheider et Glogau ne les conduisent qu'à un monohydrate dont le point de fusion est imprécis, en raison de la décomposition provoquée par la chaleur, et il semble assez difficile d'obtenir par cet intermédiaire un corps anhydre défini. Nous sommes arrivés à un résultat bien meilleur en ouvrant la chaîne oxygénée de l'anhydride phtalonique par l'alcool, ce qui se produit avec grande facilité.

Si l'on emploie comme solvant l'alcool lui-même, on recueille des cristaux dont le point de fusion est tout à fait impossible à fixer, et l'on reconnaît facilement que l'on a

affaire à un composé d'addition d'une molécule d'acide-éther et d'une molécule d'alcool. Ce composé se dissocie à la moindre élévation de température, et aussi dans le vide. Il se présente sous forme de tables hexagonales ou losangées monocliniques ; celles-ci, séchées au papier Joseph, et pendant quelque temps à l'air, sont pesées, laissées dans l'exsiccateur sulfurique jusqu'à poids constant.

Poids avant dessiccation : 5 g. 360/4. Perte dans le vide : 0 g. 637.

Perte de poids 0/0 = 11,9 ; calculé pour le composé d'addition : 13,3. ; l'accord est satisfaisant, car le produit initial est mal défini. La substance résiduaire f. 94°, est recristallisée dans le benzène et se dépose en trémies pyramidales très régulières ou en parallélipipèdes rectangles ou encore en tablettes octogonales, ce qui indique une aptitude des cristaux monocliniques à se mâcler autour d'un axe tétragonal, ce qui est à rapprocher d'une apparence analogue que nous avons remarquée pour l'acide phtalonique anhydre, on voit donc entre ces deux acides, cette analogie cristallographique, et en même temps une même aptitude à former des composés d'addition avec les solvants.

L'acide-éther-anhydre fond à 94°.

Analyses :

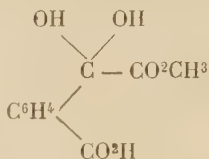
P. matière : 0,1879 ; P. CO² = 0,3983 ; C 0/0 = 57,83 ; P. H²O = 0,0841 ; H 0/0 = 4,78.

P. matière : 0,2572 ; P. CO² = 0,5444 ; C 0/0 = 57,75 ; P. H²O = 0,0952 ; H 0/0 = 4,14.

Calculé : C¹⁰H⁸O⁵ : C 0/0, 57,69 ; H 0/0 = 3,84.

L'acide-éther phtalonique est un acide assez fort, son coefficient de dissociation mesuré par Suss a été trouvé égal à 1,36.10⁻⁴, ce qui est bien de l'ordre de celui de l'acide benzoïque (0,6). Nous pouvons donc le regarder comme ayant un carboxyl normal, toutefois il est probable, par analogie

avec l'acide phthalonique, que l'acide dissous a une formule homophthalique :



En accord avec ces propriétés naturelles pour un acide cétonique, nous avons constaté l'existence d'une *semi-carbazone normale*, à fonction acide nettement caractérisée, qui se forme facilement à froid, en milieu d'alcool méthylique étendu ; ce sont de très petites aiguilles blanches, fondant avec décomposition vers 200°.

Analyse :

Azote : P. = 0,1451 ; V. = 20,54 à 19°, 758 mm. N o/o = 15,93.

Combustion : P. = 0,1882 ; P. CO² = 0,3428 ; C o/o = 49,69 ; P. H²O = 0,0600 ; H o/o = 3,57.

Calculé : C o/o = 49,8 ; N o/o = 15,87.

Mais à côté de cet acide, on rencontre parfois aussi une petite quantité de produit neutre, fondant très nettement à 207°, et paraissant très stable à température élevée. Il se forme aussi quand on abandonne longtemps la semi-carbazone précédente, dans de l'alcool méthylique, avec une trace d'acide chlorhydrique. Mais dans un essai d'éthérification complète de cette semi-carbazone par l'alcool méthylique saturé de HCl, on obtient quantitativement cette substance.

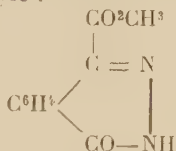
Analyses :

Azote : P. = 0,1397 ; V. = 17 cm³ 20 à 752 mm., 21°2 ; N o/o = 14,04.

Combustion : P. = 0,2336 ; P. CO² = 4988 ; C o/o = 58,25 ; P. H²O = 0,0880 ; H o/o = 4,22.

De plus, la résistance à la chaleur de cette substance montre qu'elle ne possède plus la chaîne semi-carbazidique libre ; l'hypothèse qu'elle résulte d'une anhydrisation avec

fermeture du noyau phthalazinique, puis élimination d'un groupe carbamide, conduit à la formule du phthalazone-carbonate de méthyle :



Calculé : N o/o = 14,4 ; C o/o = 58,8 ; H o/o = 3,92.

Nous avons identifié ce produit par mélange avec un échantillon d'éther synthétique, préparé par la méthode de Fraenkel (*B.*, t. 33, p. 2808).

Cette réaction montre bien la constitution cétonique de la semi-carbazone. Toutefois, les propriétés de l'acide-éther que nous venons de voir jusqu'ici, ne concernent que sa solution aqueuse, et son existence probable à l'état d'hydrate ôte à ces résultats tout intérêt pour le problème de la constitution de l'acide anhydre.

Nous allons, au contraire, ne rencontrer dans les réactions suivantes en milieu déshydratant, que des arguments en faveur de sa constitution lactonique.

1° *Action de l'anhydride acétique.* — L'anhydride réagit lentement à chaud (après plusieurs jours) à 100° sur l'acide-éther phthalonique, pour donner un dérivé acétylé qui se dépose très lentement ; il est très soluble dans le benzène d'où il recrystallise, f. 112°. C'est une substance neutre, mais qui finit par s'hydrolyser avec effervescence, par un traitement prolongé avec une solution de bicarbonate à 100°. Par ébullition avec l'alcool et quelques gouttes d'acide sulfurique, elle est décomposée avec dégagement de vapeurs d'acétate d'éthyle. Le titrage des fonctions acide, libérées par hydrolyse, et les analyses s'accordent suffisamment bien avec la formule de l'acétoxyphthalide carbonate de méthyle : nous avons d'ailleurs identifié, par mélange, ce corps avec celui que nous avons préparé à partir du chlorure d'acide correspondant (Cf. ch. IV).

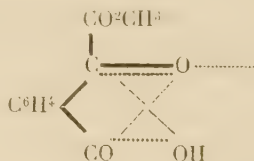
Titration : P. matière : 0,1453, sur 20 cm³ de NaOH N/10, après saponification 20 minutes, HCl N/10 en retour : 3 cm³, d'où pour 3 fractions acide, M = 256 (mauvais virage).

Calculé : M = 250.

Combustion : P. matière = 0,1942 ; P. CO² = 0,4107 ; C o/o = 57,69 : calc. : 57,6 P. H²O = 0,0729 H o/o = 4,21 : calc. 4,0.

2^o *Action des agents de chloruration.* — Le chlorure de thionyle et le perchlorure de phosphore réagissent sur l'acide-éther phtalonique, pour donner presque quantitativement l'éther chloro-phtalide carbonique correspondant ; l'acide-éther méthylrique n'a donc pas d'autre chlorure d'acide : la réaction est lente avec le chlorure de thionyle ; le mélange reste peu coloré, mais il se forme des produits sulfurés visqueux qui ne peuvent être détruits que par une longue macération du produit brut dans une solution de bicarbonate de soude, et pendant ce temps une certaine quantité d'éther chloré s'hydrolyse. Avec le perchlorure de phosphore, la réaction est très vive mais assez malpropre et le rendement n'est pas meilleur.

On voit que l'acide-éther phtalonique réagit dans ces trois cas sous forme nettement lactonique, et à ce point de vue il se rapproche de l'acide phtalonanilique. Mais il en diffère essentiellement d'aspect par son aptitude à gagner une molécule d'eau. Si nous appliquons notre notation affinitaire, nous devons marquer à la fois cette proximité de la constitution lactonique et néanmoins



cette faculté d'addition d'eau, qui ne peut tenir qu'à un relâchement des liaisons de l'oxygène oxydique de la chaîne lactonique, libérant autant d'affinité résiduelle sur lui.

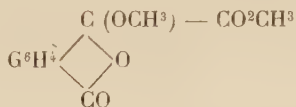
Remarquons que dans l'hypothèse d'une oscillation suivant l'idée de Laar, il faudrait admettre la « mobilité » du groupe OH tout entier, comme pour l'acide phtalonanilique.

Il nous semble plus conforme, au fond des choses, de concevoir pour l'acide-éther phtalonique une structure anhydre moyenne, assez voisine de celle de l'acide phtalonique, mais le remplacement de OH par Cl, provoque un regroupement des radicaux, entraînant les molécules vers une réactivité que traduit, dans son ensemble, la notation lactonique.

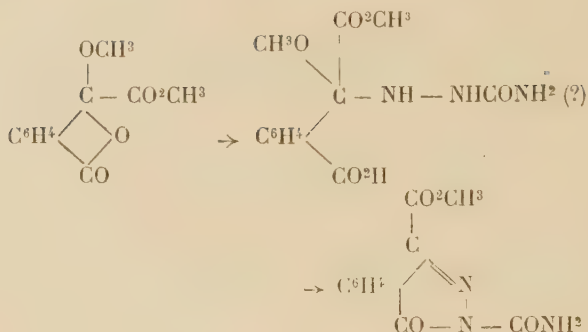
§ 3. — Éthers neutres phtaloniques.

Nous avons repris l'étude des éthers neutres phtaloniques, dont la pluralité avait été soupçonnée par Wegscheider et Glogau, et nous avons fait l'hypothèse qu'elle tenait à l'isomérie céto-lactonique. C'est bien ce que les faits ont confirmé.

L'éther f. 66°, des auteurs précédents, a été facilement caractérisé comme *éther α -méthoxyl-phtalide carbonique* :

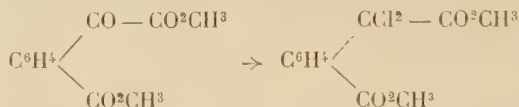


Toutefois, les liaisons qui aboutissent au C quaternaire, présentent de curieuses propriétés : le perchlorure de phosphore *sépare le méthoxyle et lui substitue un Cl* ; on obtient l'*éther α -chlorophtalide carbonique* ; d'autre part, la lactone est susceptible de s'ouvrir, il suffit pour cela, par exemple, du contact de la semi-carbazide ; elle ouvre la chaîne, puis le cycle se referme, il se forme de l'éther phtalazone carbonique :



A partir de cet éther lactonique, on peut préparer un véritable *éther cétonique* par une réaction d'isomérisation très curieuse de l'alcoolate de sodium, ou mieux de potassium.

Cet éther cétonique donne une semi-carbazone normale, et le perchlorure de phosphore le transforme régulièrement en éther neutre dichlorohomophtalique :



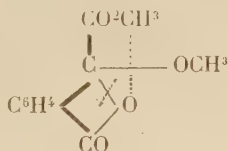
Entre ces deux isomères quelles sont maintenant les relations chimiques ? Il nous semble qu'il s'agit d'une simple isomérisie, et nos efforts pour caractériser leur équilibre dans divers solvants, ne nous ont pas permis de les reconnaître comme des formes desmotropes.

Cela ne les empêche pas de se former simultanément dans plusieurs réactions, notamment au cours de l'éthérification de l'acide phtalonique, en présence d'acide chlorhydrique : on pourrait en conclure à la tautomérie de l'acide-éther intermédiaire sans les propriétés additives que nous lui avons reconnues, vis-à-vis de l'alcool et de l'eau. C'est à leur coexistence dans le produit de l'éthérification par HCl, que sont dues les difficultés de séparation et les phases huileuses qui ont embarrassé les auteurs autrichiens, mais nous n'avons pas pu conclure au sujet de leurs fractions f. 36°-42°.

car nos essais de congélation de l'éther cétonique ont échoué nous donnant l'impression que le point de fusion est beaucoup plus bas que 36° .

Nos résultats sur les éthers phtaloniques, apportent quelques éclaircissements nouveaux sur la dynamique de nos composés. D'abord, nous retrouvons les deux types d'éthers, qui ont généralement été séparés dans le cas des acides céto-lactoniques, comme nous l'avons rappelé au chapitre premier, § 2. Mais tandis que d'ordinaire, le sel d'argent conduit à l'éther cétonique, le résultat est absolument opposé dans le cas de l'acide phtalonique. Il est probable qu'il a une structure lactonique, ce qui est bien d'accord avec notre hypothèse (chap. II) d'une *structure lactonique de l'ion*.

Enfin, on a reconnu au passage, la grande facilité avec laquelle on parvient à rompre les liaisons du carbone asymétrique de la lactone, ce qui est bien en accord avec notre hypothèse, vérifiée maintenant à toutes les étapes de notre travail, d'une concurrence très âpre des radicaux substituants, qui parviennent très rarement à trouver sur ce carbone la capacité affinitaire qu'ils échangent habituellement, dans les composés où nous avons appris leurs propriétés dynamiques.



EXPÉRIENCES. — *Ether lactonique* : Sa préparation donnée par Wegscheider et Glogau, est très aisée : le phtalonate d'argent se précipite dans le mélange, à 100° , de solutions équimoléculaires d'acide phtalonique et de NO^3Ag ; 19 g. 4 ($1/10^{\circ}$ de molécule) d'acide permettent de préparer 37 g. de sel d'argent.

Lorsqu'on le met en suspension, bien sec, dans de l'iodeure de méthyle, on observe bientôt un échauffement, qu'il faut réduire par refroidissement, et en quelques instants le solide en suspen-

sion est devenu de l'iodure d'argent. Il suffit de chasser par distillation l'excès de CH_3I qu'il a fallu mettre pour maintenir la fluidité de la masse : puis de reprendre le résidu par du benzène bouillant. 27 g. de sel d'Ag conduisent ainsi à 13 g. d'éther lactonique, tout de suite très pur (f. 64°).

Chloruration : 1 g. de cet éther est dissous dans 1 g. de toluène et additionné de 3 g. de PCl_5 ; celui-ci se dissout en quelques instants, à l'ébullition, qu'on laisse se prolonger une demi-heure. Après évaporation dans le vide, il reste un résidu collant qui, avec quelques gouttes de ligroïne, cristallise à l'exception d'un peu d'huile, dont on se débarrasse à l'aide d'une plaque poreuse, les cristaux sont mis à recristalliser dans un peu d'alcool méthylique ; très lentement, et les cristaux qui se déposent se laissent aisément distinguer au microscope en deux groupes : les uns sont des tablettes hexagonales de l'éther de départ, dont elles ont le point de fusion : les autres sont des prismes trapus, fondant au point de l'éther chloro-phthalide carbonique, et identifiées avec lui par mélange.

Stabilité de l'éther lactonique dans les solvants : nous avons essayés ceux dans lesquels, d'ordinaire, on constate l'équilibre ou la transformation des éthers isomères céto-lactoniques : l'alcool et l'anhydride acétique. Dans chacun d'eux nous lui avons fait subir un long séjour à chaud et une lente concentration par évaporation à l'air. Jusqu'à la fin les cristaux qui se séparaient étaient de l'éther lactonique très pur ; on ne décèle donc aucune trace d'interconversion.

Action de la semi-carbazine : on peut faire la réaction aussi bien en milieu hydro-alcoolique, qu'en milieu acétique dilué : en présence d'une solution de semi-carbazine, l'éther neutre ne tarde pas à se dissoudre, mais il faut attendre 4 jours avant de voir apparaître une cristallisation : elle se compose uniquement, de touffes de très fines aiguilles, ayant un aspect très caractéristique de l'éther phthalazone-carbonique, et le même point de fusion qui n'est pas abaissé par mélange ; et d'aiguilles plus trapues, en bien moindre proportion, qui, chauffées vers 160°, se décomposent en donnant naissance à l'éther-phthalazone carbonique. Dans le produit de la réaction, on ne décèle pas de produits acides : ceci répond à l'objection que peut-être le phénomène était simplement une saponification de l'éther, donnant l'acide éther phthalonique, dont la semi-carbazone se formerait alors et se cycliserait comme nous l'avons vu au paragraphe 2. Il nous manque pour accepter cette hypothèse, d'avoir pu isoler

cette semi-carbazone acide, facile à reconnaître, et dont la cyclisation en milieu neutre est d'ailleurs beaucoup plus lente.

Ether cétonique : Une suspension de CH_3OK , est préparée à l'aide de 0 g. 9 de potassium (finement pulvérisé par une agitation énergique après avoir été fondu sous un peu de benzène bouillant), et de 1 g. d'alcool méthylique absolu, au sein de quelques grammes d'éther anhydre. Lorsque tout le K est transformé en méthylate, ce qui demande une très longue ébullition, on ajoute une solution de 9 g. d'éther lactonique, dans un peu d'éther, et l'on abandonne le tout à l'ébullition pendant un jour. Tout est repris alors avec un peu d'eau aiguillée d'acide sulfurique, et la solution étherée est agitée avec du CO_2HNa . Après évaporation, elle abandonne 7 g. d'un liquide neutre, qui est l'éther cétonique. La solution de bicarbonate, acidifiée, laisse déposer un acide assez coloré, qui est un hydrate, fondant progressivement à partir de 50° , comme celui de l'acide-éther phtalonique, et donnant une semi-carbazone à point de fusion très élevé. A ces caractères, nous reconnaissons suffisamment l'acide éther, dont il ne se forme pas d'assez grande quantité pour qu'on puisse en préparer un échantillon d'analyses.

L'éther neutre phtalonique est un liquide que nous n'avons pu faire cristalliser, bien que notre étude ultérieure nous ait permis de vérifier sa pureté. Un long séjour à -15° l'a laissé inaltéré. D'autre part, nous n'avons pas voulu le redistiller, craignant que l'opération ne provoquât son isomérisation, encore moins favorable à la cristallisation. Nous n'avons pas la certitude d'en avoir préparé un échantillon *physiquement* défini.

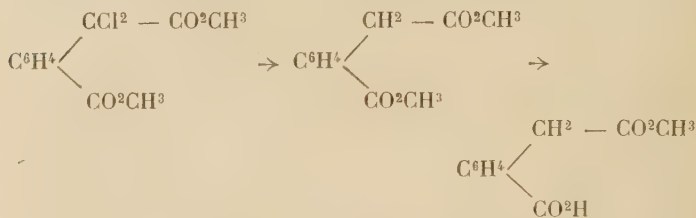
Mais ses propriétés chimiques ont été en tout point d'accord avec sa composition cétonique, pour la totalité du produit.

Action de la semi-carbazide : en milieu hydro-alcoolique, le produit précédent se combine aisément à la semi-carbazide, la réaction est complète en deux jours : on ne décèle pas trace dans la cristallisation, des aiguilles facilement reconnaissables, d'éther phtalazone carbonique. Mais des petites aiguilles très courtes, fondant vers 250° avec décomposition. Cette semi-carbazone se laisse recristalliser dans l'eau, le dosage d'azote confirme bien sa constitution.

P. matière : 0,1520. Volume d'azote à $14^\circ 2$, 758 mm. : N o/o = 15,31 ; calculé $\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{O}_2\text{N}_3$: N o/o = 15,06.

Chloruration de l'éther cétonique : nous l'avons effectuée par PCl_3 , dans les mêmes conditions que pour l'éther lactonique :

mais le résidu ne cristallise pas après amorçage avec un cristal d'éther chloro-phthalide carbonique; c'est une huile incristallisable, à vrai dire, et bien que la petite quantité dont nous disposions nous ait interdit en tout cas de la rectifier, il semble que ce serait très difficile, à cause de la décomposition de la substance à la chaleur; toutefois, il est facile d'y reconnaître en presque totalité, l'éther dichloro-homophtalique attendu.



Car si l'on fait bouillir cette huile avec de l'alcool étendu et du couple zinc-cuivre (le couple que nous avons employé ici était le couple préparé à chaud, dont on se sert pour les dérivés organo-zinciques) on la transforme entièrement en un produit acide, fondant à 143°. Ce point est bien celui d'un acide-éther méthylique homophtalique. Des deux acides éthers que l'on connaît, répondant à ce nom, celui qui fond à 143°, est celui où la fonction éthérifiée est en ω sur la chaîne latérale, c'est celle que l'on obtient, dans les demi-saponifications de l'éther neutre homophtalique. Et il suffit de supposer, que l'éther homophtalique dû à la réduction de son homologue dichloré, s'est partiellement saponifié à l'ébullition précédemment décrite, pour interpréter nos observations d'une manière entièrement vraisemblable.

Sur quelques réactions donnant naissance aux éthers neutres phtaloniques. — a) *Ethérification de l'acide phtalonique en présence d'acide chlorhydrique* : Nous avons refait les essais de Wegscheider et Glogau, sur l'éthérification en milieu alcoolique saturé de HCl à 0°. Elle ne nous a donné que des huiles incristallisables. Nous les avons soumises à l'action de la semi-carbazide : 3 g. 5 d'huile, dissoute dans l'alcool méthylique, est additionnée de 2 g. 5 de semi-carbazide libérée de son chlorhydrate. Au bout de quelques jours se sont séparés 2 g. 5 de cristaux, qui recristallisés dans l'eau ont été identifiés avec la semi-carbazone de l'éther neutre phtalonique, par les propriétés physiques et le dosage d'azote.

Après séparation de ces cristaux, le liquide-mère est épuisé à

l'éther, et l'on isole ainsi environ 1 g. 5 de fines aiguilles qui sont de l'éther phtalazone carbonique. On voit donc que l'éthérification a donné naissance simultanément aux deux éthers, dont on apprécie ainsi la proportion.

b) Ethérification des dérivés chlorophtalide carboniques. En solution alcoolique, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, le chlore se laisse remplacer par le méthoxyle; dans le résidu visqueux que livre le traitement habituel (reprise à la glace + CO^3HNa) un amorçage avec l'éther lactonique, provoque une abondante cristallisation de ce dernier. On ne peut songer à obtenir un résultat plus complet par l'emploi des alcoolates alcalins, car même s'ils ne fournissent que l'éther lactonique, celui-ci, secondairement, s'isomérise en éther cétonique. Nous avons vérifié qu'on obtient bien leur mélange, avec de l'acide-éther phtalonique, aussi bien par le méthylate de K ou de Na, que par le dérivé magnésien $\text{CH}^3\text{O-Mg-Br}$, qui nous paraît donc réagir, comme les alcoolates, en ouvrant la liaison lactonique.

CHAPITRE VIII

CONCLUSIONS

Nous résumerons notre travail en en dégageant trois sortes de conclusions :

a) D'abord, nous avons apporté à la liste des composés connus de la série phtalonique et phtalide-carbonique, une contribution qui est exposée sur le tableau suivant, où nous avons souligné les corps qui ne nous semblent pas avoir été identifiés antérieurement.

Et dans l'ordre systématique, nous avons montré de nouvelles méthodes de passage de la série phtalonique à la série phtalide carbonique d'une part, à la série homophtalique de l'autre.

b) Dans un ordre d'idées différentes nous avons cherché à éclaircir les questions relatives à la dissociation de l'acide phtalonique en solution aqueuse, et montré à ce propos, sur un autre acide α -cétonique, que l'anomalie relevée dans leur ionisation, semblait se réduire à une anomalie de mobilité des ions organiques.

c) Nous sommes en mesure maintenant, de juger dans leur ensemble, les relations chimiques entre les composés que nous avons décrits; nous plaçant pour cela au point de vue défini dans le chapitre I.

Nous avons isolé un seul acide phtalonique anhydre (formule n° 1 dans le tableau ci-après). Nous avons constaté sa faculté de s'additionner les molécules des solvants oxygénés, étudié son ionisation, et montré qu'elle s'accompagnait d'une *lactonisation* (form. nos 2 et 3) : nous avons rapporté ce

phénomène à l'ionisation du carboxyle de la chaîne latérale; cette lactonisation ne se produit pas dans l'ion acide-éther phthalonique (18) ni dans l'ion phthalonanilique (23) où le même carboxyle est éthérifié ou amidifié.

Pour étudier la constitution de l'acide phthalonique, il faut donc proscrire les réactions en milieu aqueux ou alcooliques qui ne renseignent que sur la molécule additionnée de solvants. Les réactions en milieu aqueux ont été traitées à part (Ch. 3) elles ne fournissent que des produits cétoniques normaux, bien que les oximes apportent de grandes complications dues à une aptitude caractéristique à transposition, qui, de nouveau, paraît influencée considérablement par l'état d'ionisation du carboxyle de la chaîne latérale. Si l'on songe que l'acide phthalonique est un des très rares corps où l'on puisse étudier l'influence directe d'un carboxyle sur un système céto-lactonique, ces faits prennent une grande originalité, et ils demanderaient à être étudiés dans un ensemble plus vaste, et rapportés à une doctrine dynamique.

Les réactions qui nous ont servi à établir la constitution de l'acide phthalonique anhydre, lui prêtent deux sortes de réactivité :

1° aptitude à se déshydrater (ch. IV, ch. V) pour donner l'anhydride cétonique n° 16;

2° dans un cas seulement (action du SOCl_2 , ch. V) : aptitude à se transformer en chlorure chlorophthalide carbonique (31).

La première réaction est celle d'un acide cétonique. Que peut-on conclure de la seconde?

Il faudrait d'abord connaître la structure de ce chlorure qui paraît être le seul chlorure de l'acide phthalonique. Or, on ne peut conclure sur lui que d'après ses dérivés 30, 32, 33.

A priori on peut dire qu'ils ne paraissent absolument pas formés d'une fonction chlorure d'acide normale, comme on l'attendrait de substances cétoniques. Mais il n'est possible de juger de leur constitution que d'après *leurs propres dérivés* :

En premier lieu on passe aisément des dérivés monoacides phtaloniques, aux dérivés chlorophtalide carboniques correspondants par les réactions habituelles de chloruration : ils sont *les seuls chlorures* de ces dérivés monoacides, auxquels des considérations de dissociation prêtent des formules *cétoniques* probables.

En second lieu, des substitutions du Cl sont possibles : or toutes conduisent à des produits à constitution *certainement* lactonique : dans le dianilide (27) la stabilité est extrême : dans l'éther neutre lactonique (20) les liaisons de la lactone sont au contraire extrêmement relâchées et donnent lieu (ch. VII) à des réactions de coupure extrêmement curieuses, et à une isomérisation en *éther neutre cétonique*.

Mais en troisième lieu, *dans le seul composé où une autre réaction que la substitution était concevable* : dans l'anilide chlorophtalide carbonique (33) — si l'on se place *dans les conditions où cette substitution ne puisse avoir lieu* — on note (action de la pyridine, ch. VI) une réaction *cétonique* de cyclisation.

La série chlorophtalide carbonique donne donc l'impression qu'elle se prête toujours de préférence à la réactivité lactonique parce que les substitutions du Cl sont nettement lactoniques. Mais aucun obstacle de structure ne semble l'éloigner de la réactivité cétonique pour laquelle il est seulement difficile de choisir les conditions où elle puisse se manifester. Dans le même sens d'une parenté très étroite avec la structure cétonique, plaide la formation du chlorure d'acide à partir de l'*anhydride* cétonique (ch. V) par une réaction de coupure.

Dans ces conditions : la chloruration de l'acide phtalonique par SOCl_2 , ne prouve nullement qu'il ait une aptitude à réagir comme oxylactone — encore moins qu'il se compose d'un mélange de deux formes, l'une cétonique, l'autre oxylactonique. Et nous avons montré au ch. IV comment l'étude des composés *acétoxyphthalide-carboniques* (9, 10, 11, 12,

13) et du mécanisme de leur formation, conduisait par une voie inattendue à renoncer tout à fait à caractériser une aptitude de l'acide phtalonique lui-même à réagir suivant le mode lactonique.

En réalité, dans cette suite de substitutions que nous ont fournies les composés chlorophtalide-carboniques, on ne peut juger des constitutions des termes, que d'après celles de leurs dérivés : et comme, à de très rares exceptions près (acide phtalonanilique, ch. VI), les réactions de nos composés sont *uniformes* il a fallu avant de conclure, poursuivre les dérivations jusqu'à l'obtention des quelques corps (éther neutre, dianilide) dont la constitution pouvait se vérifier directement.

Il nous paraît dès lors que la série qui a fait l'objet de nos recherches, illustre particulièrement bien les considérations développées au ch. I, pour les études de tautométrie : jamais nous n'avons eu de raisons de croire à un moment quelconque à un mélange d'isomères (desmotropie) : très rarement une *dualité réactionnelle* devant un même test a permis de penser à une oscillation de structure et d'activation (tautométrie) : mais dans toute la série, chaque *ensemble de substituants* impose une répartition propre des capacités affinitaires : et si la réactivité permet le changement de certains d'entre eux, une nouvelle répartition prend naissance indépendamment de la précédente. De sorte qu'à cet ensemble *plastique* qu'est le système cétolactonique d'un dérivé il devient extrêmement difficile de fixer une formule et dans ce vaste ensemble de réactions, un très petit nombre peut servir de base à un raisonnement inductif sûr.

Nous avons alors cherché à nous figurer cet état de mésométrie de nos dérivés ; deux points paraissent certains :

1) d'abord, autour d'un *carbone asymétrique* les radicaux sont généralement dans un état de grande concurrence affinitaire : tout ce qu'on sait des *fonctions tertiaires*, spécialement dans les séries des polyarylméthanes, incline dans ce

sens : il doit donc être rare, *à priori*, de rencontrer dans notre série (c'est-à-dire en α par rapport à un noyau aromatique) un carbone lactonique quaternaire entouré de radicaux pleinement saturés, et de liaisons bien équilibrées, le dianilide en est un exemple unique. L'éther neutre lactonique et ses curieuses propriétés le montrent bien clairement, ainsi que les réactions du ch. V ;

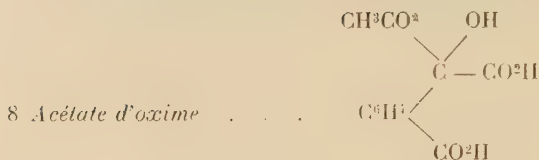
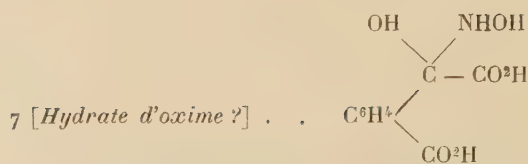
2) ensuite, dans la même série et pour les mêmes raisons de substitutions phénylées, un *oxygène cétonique* doit garder une forte affinité résiduelle ; c'est une règle générale en chimie organique et l'on sait combien d'isoméries et de transpositions en résultent, dans les séries les plus diverses.

De sorte que nous nous figurons les corps de la série phtalonique, comme également inaptes à saturer leurs capacités affinitaires dans une structure cétonique ou dans une structure lactonique — suivant l'idée que nous nous en faisons. Dans le système coto-lactonique, au contraire, l'échange d'affinités est complexe, et c'est ce que nous avons traduit par nos formules à valences partielles qui tiennent à la fois des deux structures.

Nous bornerons là nos spéculations sur la signification théorique de nos résultats : à vrai dire, nous avons seulement posé le véritable problème, qui demanderait l'étude de tous les dérivés α substitués de la phtalide et qui est le suivant : pour chaque ensemble de radicaux quelle est la physionomie du groupement des capacités affinitaires ? Comment varie-t-elle selon les capacités des radicaux ? et inversement peut-on utiliser les résultats de l'étude de cette série, à évaluer la capacité d'un radical ? Problème pour lequel nous n'apportons qu'une très petite contribution, nous contentant seulement d'avoir aidé, grâce à quelques expériences minutieuses, à connaître la nature des faits de tautomérie dans un important groupe de substances.

TABLEAU DES DÉRIVÉS DE L'ACIDE PHTALONIQUE
ET DE L'ACIDE PHTALIDE-CARBONIQUE

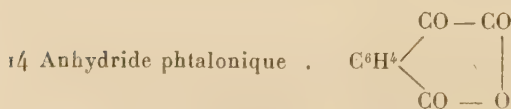
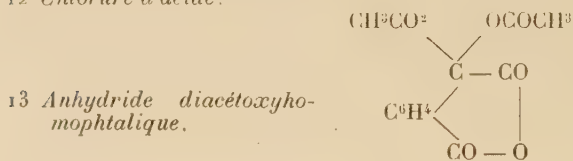
1 Acide phtalonique anhydre	$ \begin{array}{c} \text{CO} - \text{CO}^2\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array} $
2 Acide phtalonique hydraté	$ \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} - \text{CO}^2\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array} $
3 Ions (monoacide et diacide)	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C} - \text{CO}^2- \\ / \quad \backslash \\ \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{CO} \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} \text{O} - \\ \\ \text{C} - \text{CO}^2- \\ / \quad \backslash \\ \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{CO} \end{array} $
4 Sel de Ag.	$ \begin{array}{c} \text{OAg} \\ \\ \text{C} - \text{CO}^2\text{Ag} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{CO} \end{array} $
5 Semi carbazone	$ \begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}^2 \\ \\ \text{C} - \text{CO}^2\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array} $
6 Anhydro-oxime	$ \begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\ \\ \text{C} = \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{CO} - \text{O} \end{array} $



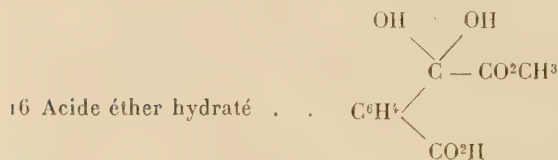
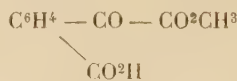
10 *Éther méthylique*.

11 *Éther éthylique*.

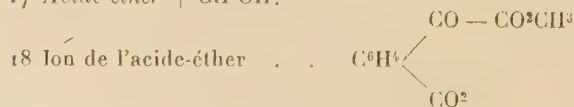
12 *Chlorure d'acide*.



15 *Acide éther méthylique phthalonique anhydre*.



17 *Acide éther + CH³OH*.

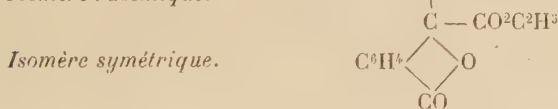


- 19 *Semi-carbazone de l'acide-
éther.*
- $$\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}^2 \\ || \\ \text{C} - \text{CO}^2\text{CH}^3 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$$
- 20 *Ether neutre lactonique
(éther α -méthoxy-phtalide
carbonique).*
- $$\begin{array}{c} \text{OCH}^3 \\ | \\ \text{C} - \text{CO}^2\text{CH}^3 \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \quad | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{O} \\ | \quad \diagdown \quad \diagup \quad | \\ \text{CO} \end{array}$$
- 21 *Éther neutre cétonique.*
- $$\begin{array}{c} \text{CO} - \text{CO}^2\text{CH}^3 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{CO}^2\text{CH}^3 \end{array}$$
- 22 *Éther dichlorohomophthali-
que.*
- $$\begin{array}{c} \text{CCl}^2 - \text{CO}^2\text{CH}^3 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{CO}^2\text{CH}^3 \end{array}$$
- 23 *Acide phthalonanilique*
- $$\begin{array}{c} \text{CO} - \text{CONHC}^6\text{H}^3 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$$
- 24 [*Semi-carbazone ?*].
- $$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} \\ | \\ \text{C} - \text{CONHC}^6\text{H}^3 \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \quad | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{O} \\ | \quad \diagdown \quad \diagup \quad | \\ \text{CO} \end{array}$$
- 25 *Oxime* [*f*168°].
- $$\begin{array}{c} \text{NHOH} \\ | \\ \text{C} - \text{CONHC}^6\text{H}^3 \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \quad | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{O} \\ | \quad \diagdown \quad \diagup \quad | \\ \text{CO} \end{array}$$
- 26 [*Combinaison inconnue*,
*f*168°].
- 27 *Dianilide phtalonique
(anilide α -anilinophthali-
de-carbonique).*
- $$\begin{array}{c} \text{NHC}^6\text{H}^3 \\ | \\ \text{C} - \text{CONHC}^6\text{H}^3 \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \quad | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{O} \\ | \quad \diagdown \quad \diagup \quad | \\ \text{CO} \end{array}$$

- 28 *Phénylurée*
- $$\begin{array}{c}
 \text{CO} - \text{NHC}^6\text{H}^5 \\
 | \\
 \text{NC}^6\text{H}^5 \\
 | \\
 \text{C} - \text{CONHC}^6\text{H}^5 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{O} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{CO}
 \end{array}$$
- 29 [*Anilide phényliminophthalonique?*]
- $$\left[\begin{array}{c}
 \text{NC}^6\text{H}^5 \\
 || \\
 \text{C} - \text{CONHC}^6\text{H}^5 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}^6\text{H}^5 \quad \text{CO}^2\text{H}
 \end{array} \right]_n$$
- 30 *Acide α -chlorophthalide-carbonique.*
- $$\begin{array}{c}
 \text{CO}^2\text{H} \\
 | \\
 \text{C} - \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{CO} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{CO} \quad \text{Cl}
 \end{array}$$
- 31 *Chlorure d'acide*
- $$\begin{array}{c}
 \text{COCl} \\
 | \\
 \text{C} - \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{CO} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{CO} \quad \text{Cl}
 \end{array}$$
- 32 *Éther* $\left\{ \begin{array}{l} \text{éthylique.} \\ \text{méthylique.} \end{array} \right.$
- $$\begin{array}{c}
 \text{CO}^2\text{R} \\
 | \\
 \text{C} - \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{CO} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{CO} \quad \text{Cl}
 \end{array}$$
- 33 *Anilide*
- $$\begin{array}{c}
 \text{CONHC}^6\text{H}^5 \\
 | \\
 \text{C} - \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{CO} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{CO} \quad \text{Cl}
 \end{array}$$



Isomère racémique.



Isomère symétrique.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
CHAPITRE PREMIER. — Introduction.	I
CHAPITRE II. — L'acide phtalonique	48
CHAPITRE III. — Action des réactifs azotés sur l'acide phtalonique	77
CHAPITRE IV. — Action des agents déshydratants sur l'acide phtalonique.	98
CHAPITRE V. — Dérivés de la série α chlorophtalide-carbonique	113
CHAPITRE VI. — Dérivés anilidés de l'acide phtalonique	140
CHAPITRE VII. — Les éthers phtaloniques	163
CHAPITRE VIII. — Conclusions	176
— Tableau des dérivés de l'acide phtalonique et de l'acide phtalide-carbonique	181

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Le Four électrique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 Décembre 1926.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Paris, le 14 Décembre 1926.

Le Recteur de l'Académie de Paris,

PAUL LAPIE.

